RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 giugno 1912.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Vibrazioni elastiche nel caso della eredità.* Nota del Socio Vito Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuove ricerche sopra gli azossicomposti aromatici* (1). Nota del Socio A. Angeli e di Bruno Valori.

Nell'ultima Nota sopra questo argomento (2), ci siamo più specialmente occupati dei due azossicomposti isomeri:

α-parabromoazossibenzolo p°. f°. 73° $C_6H_5 . N = N . C_6H_4Br$ (O)

β-parabromoazossibenzolo p°. f°. 92° $C_6H_5 . N = N . C_6H_4Br$ (O)

ed abbiamo posto in rilievo le notevoli differenze che presentano fra di loro queste due sostanze: differenze nel comportamento chimico ed anche nelle

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico-farmaceutico del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

proprietà fisiche; le loro forme cristalline sono pure diverse, come risulta da quanto ci ha gentilmente comunicato il dott. Emanuele Grill del Gabinetto mineralogico di questo Istituto di Studî Superiori.

α-parabromoazossibenzolo.

Sistema trimetrico.

a:b:c

0,345:1:—

Forme osservate: }001{ }110{.

Angoli misurati:

110:001 = 90°, 0′

110:1$\bar{1}$0 = 63°, 33′

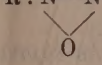
β-parabromoazossibenzolo.

Sistema trimetrico.

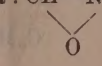
Non ha potuto eseguire misure goniometriche, a causa dell'imperfezione delle faccie. I valori angolari ottenuti al microscopio, non portano ad ammettere isomorfismo con la sostanza precedente:

110:1$\bar{1}$0 = 76°, 30′.

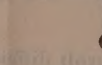
A suo tempo il Bruni (1), basandosi sulla formula con l'ossigeno a cavallo



che veniva attribuita a queste sostanze, ha trovato che gli azossicomposti possono cristallizzare assieme ai cosiddetti eteri N- fenilici delle ossime:



Ora però che anche per queste ultime sostanze noi abbiamo proposto lo schema (2)



che meglio spiega il loro comportamento chimico, le cose si sono alquanto

(1) Questi Rendiconti, vol. XI (1902), 2° sem., pag. 191.

(2) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 546.

complicate ed era da aspettarsi che i due parabromoazossibenzoli fossero rispettivamente isomorfi con i due corrispondenti eteri fenilici bromurati:

$$C_6H_5 . N = CH . C_6H_4 Br .$$
$$\|$$
$$O$$

$$C_6H_5 . CH = N . C_6H_4 Br .$$
$$\|$$
$$O$$

A tale scopo, li abbiamo preparati entrambi, condensando rispettivamente la fenilidrossilamina con la parabromobenzaldeide da una parte, e dall'altra condensando benzaldeide e parabromofenilidrossilamina; il primo fonde a 162° ed il secondo a 178°: il primo venne pure analizzato:

Gr. 0,1851 di sostanza dettero cc. 8 di N a 13° e 761 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}NOBr$.
N	5,16	5,07

Ma entrambe queste sostanze si separano dai varî solventi sotto forma di minutissimi cristalli che non permettono di sottoporli a misure.

I due paraossietilazossibenzoli. — Conformemente a quanto avevamo previsto, anche il paraossietilazobenzolo $[C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OC_2H_5)]$, per ossidazione con acqua ossigenata, in soluzione acetica, fornisce contemporaneamente i due azossicomposti isomeri:

α-ossietilazossibenzolo p°. f°. 72° — $C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OC_2H_5)$ (con $\|$ O)

β-ossietilazossibenzolo p°. f°. 56° — $C_6H_5 . N = N . C_6H_4(OC_2H_5)$ (con $\|$ O)

L'azocomposto di partenza venne preparato per azione del nitrosobenzolo sopra la fenetidina ed è identico a quello ottenuto negli altri modi; esso venne sciolto in acido acetico glaciale e, dopo aggiunta di peridrol (Merck), si tenne a bagnomaria verso 70°-80°; in qualche ora la reazione è compiuta ed il liquido dapprima rosso finisce col diventare giallo chiaro. Si aggiunge acqua e la sostanza che si separa viene ricristallizzata da ligroina a basso punto di ebullizione. La parte meno solubile (forma α) fonde a 72°.

Gr. 0,1136 di sostanza dettero cc. 11,4 di N a 13° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11,88	11,57

La forma β fonde a 56°.

Gr. 0,2556 di sostanza dettero cc. 24,7 di N a 12°,5 e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11,69	11,57

Per riduzione con amalgama di alluminio in soluzione eterea e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, entrambe le forme forniscono lo stesso paraossietilazobenzolo, da cui si è partiti. Dalla forma β venne anche preparato un bromoderivato, che fonde a 130°.

Gr. 0,1514 di sostanza dettero cc. 11,5 di N a 17° e 757 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2O_2Br$.
N	8,90	8,72

Come è noto, alcuni eteri etilici dei derivati ossidrilati simmetrici dell'azossibenzolo, hanno tendenza a dare cristalli liquidi; nel caso dei due eteri da noi ottenuti, come gentilmente ci comunica il prof. F. Millosevich, non fu possibile constatare la formazione di tali cristalli, benchè egli abbia cercato di ripetere le osservazioni in varie condizioni.

Per mancanza del materiale necessario, non abbiamo finora potuto estendere maggiormente lo studio di queste due sostanze.

I due bromoazossiortotoluoli. — Una delle due forme era stata già descritta da Reissert (1) e venne ottenuta bromurando l'azossiortotoluolo. È appunto da questa forma che noi siamo partiti: dapprima venne ridotta in soluzione eterea con amalgama di alluminio e, successivamente, ossidata con ossido giallo di mercurio, nello stesso solvente. Si pervenne così al bromoazoortotoluolo, che, come vedremo, contiene l'alogeno in posizione para:

$$C_7H_7 . N = N . C_7H_6Br .$$

Ricristallizzato da acido acetico glaciale, si presenta in prismi intensamente colorati in rosso, che fondono a 68°.

Gr. 0,1896 di sostanza dettero cc. 16,3 di N a 23° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2Br$.
N	9,74	9,69

L'azocomposto così ottenuto venne sciolto in acido acetico glaciale e poi, come al solito, venne aggiunto peridrol (Merck). Si tenne a bagnomaria verso 80° e dopo qualche ora il liquido è diventato giallo chiaro. Allora si aggiunge acqua ed il prodotto giallognolo che si separa viene ricristallizzato

(1) Berliner Berichte, 42 (1909).

più volte da etere di petrolio, raffreddando la soluzione in ghiaccio. Si ottiene così una massa cristallina indistinta, costituita da aghi microscopici riuniti a ciuffo. Fonde esattamente a 58°, mentre l'isomero di Reissert dal quale siamo partiti, fonde a: 68°.

Gr. 0,2126 di sostanza dettero cc. 17,6 di N a 24° e 738 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2OBr$.
N	9,24	9,18

Ridotto con amalgama di alluminio e successivamente ossidato con ossido di mercurio, rigenera lo stesso azocomposto da cui si è partiti.

In questo caso, dunque, per azione dell'acqua ossigenata non si forma un miscuglio di due isomeri, ma si ottiene una soltanto delle forme possibili.

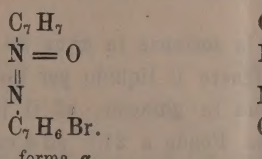
La forma α (quella di Reissert) naturalmente non reagisce col bromo, giacchè essa si può ottenere anche impiegando eccesso di questo reattivo. La forma β invece, quella da noi ottenuta, viene prontamente colorata in bruno per azione della luce, e, per trattamento con bromo, fornisce immediatamente un derivato bibromurato che, purificato da ligroina, fonde a 111°.

Gr. 0,1501 di sostanza dettero cc. 9,9 di N a 22°,5 e 736 mm.

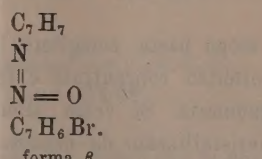
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2OBr_2$.
N	7,38	7,30

Conformemente a quanto abbiamo esposto nella precedente Nota, ai due isomeri spettano senza dubbio le formule di struttura (1):



forma α



forma β

Il comportamento dei due paranitroazossibenzoli.

a) *Trasposizione di Wallach.* — Ancora nella nostra ultima Nota venne accennato che l'α-parabromoazossibenzolo, riscaldato con H_2SO_4 per qualche

(1) Anche in queste sostanze il bromo si trova in posizione para. Per riduzione con acido cloridrico e stagno, in presenza di cloruro stannoso, si ottiene un miscuglio di due basi, che si separano bene per mezzo dei cloridrati. Il sale della base bromurata è il meno solubile e, per trattamento con alcali, pone in libertà la parabromotoluidina, che fonde a 58° ed è identica a quella già nota.

Gr. 0,2011 di sostanza dettero cc. 13.2 di N a 22°,5 e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C_7H_6NBr.
N	7.51	7.53

tempo alla temperatura del bagnomaria, fornisce l'ossiazocomposto isomero; ciò s'intende facilmente, giacchè si tratta della migrazione dell'atomo di ossigeno perfettamente analoga a quella che si verifica nella trasposizione, per esempio, della fenilidrossilamina in paraamminofenolo:

$$Br.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N.C_6H_5 \longrightarrow Br.C_6H_4.N=N.C_6H_4(OH)$$

anzi noi ritenemmo che questa trasposizione, per la prima volta osservata da Wallach, potesse venire utilizzata per stabilire la struttura degli azossicomposti isomeri. Ma l'esperienza ci ha ben presto insegnato che ciò non si può fare, giacchè anche l'altro isomero, per analogo trattamento, fornisce l'identico prodotto:

$$Br.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N.C_6H_5 \longrightarrow Br.C_6H_4.N=N.C_6H_4(OH).$$

E l'esperienza ci ha pure confermato che anche i due nitroderivati analogamente costituiti, si comportano nello stesso modo, e che tutti e due forniscono lo stesso paranitroparaossiazobenzolo:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 & & C_6H_4(OH) & & C_6H_5 \\ \dot{N}=O & & \dot{N} & & \dot{N} \\ \| & \longrightarrow & \| & \longleftarrow & \| \\ \dot{N} & & \dot{N} & & \dot{N}=O \\ \dot{C}_6H_4.NO_2 & & \dot{C}_6H_4.NO_2 & & \dot{C}_6H_4.NO_2 \end{array}$$

A tale scopo basta sciogliere le sostanze in circa 20 volte il loro peso di acido solforico concentrato e tenere il liquido per un'ora alla temperatura del bagnomaria. Si versa allora in ghiaccio, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato da benzolo. Fonde a 213° ed è costituito da paranitroparaossiazobenzolo purissimo.

Prodotto ottenuto dalla forma α:

Gr. 0,1464 di sotanza dettero cc. 22,2 di N a 22° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,32	17,28

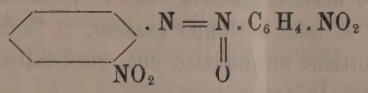
Prodotto ottenuto dalla forma β:

Gr. 0,1461 di sostanza dettero cc. 22,1 di N a 21° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,33	17,28

b) *Azione dell'acido nitrico.* — Come è stato detto nelle Note precedenti, le due forme α e β si distinguono bene dal loro comportamento alla luce, al bromo ed all'acido nitrico (d = 1,48). La forma α rimane inalterata ed invece la forma β alla luce diventa rossa, con bromo dà il paranitroparabromoazossibenzolo e, con acido nitrico, un miscuglio costituito da p-p-binitroazossibenzolo e da un nuovo binitroderivato che fonde a 135° e che senza dubbio è da considerarsi come il paraortonitroazossibenzolo:



Gr. 0,0796 di sostanza dettero cc. 13,9 di N a 21° e 743 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_4O_5$
N	19,82	19,45

Anche in questo caso, però, quando si impiega acido nitrico fumante (d = 1,52), tutte e due le forme conducono agli identici prodotti, vale a dire ad un miscuglio di polinitroderivati, analogo a quello avuto da Werner e Stiasny (1), nitrando energicamente l'azobenzolo. Come abbiamo fatto la volta scorsa (2) per la forma α, così anche stavolta ci siamo limitati ad isolare ed analizzare il cosiddetto metatrinitroazossibenzolo, che fonde a 178°. Si è anche operato nel modo ivi descritto.

Gr. 0,0447 di sostanza dettero cc. 8,2 di N a 19°,5 e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_5O_7$
N	21,18	21,02

c) *Azione dell'acido cromico.* — Ciò dimostra quindi che le due forme, per azione di energici reattivi quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noteremo che l'acido nitrico agisce anche da ossidante e da ossidante in molti casi può reagire anche l'acido solforico; e perciò era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazoderivati, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di verificare sperimentalmente questa supposizione, abbiamo sottoposta la forma α e β all'azione degli ossidanti. L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi e con miglior fortuna, all'azione dell'acido

(1) Berliner Berichte, XXXII (1899), pag. 3256.

(2) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 174.

cromico, in soluzione acetica. La forma α del paranitroazossibenzolo non viene modificata da questo reattivo; bollita la soluzione per circa un quarto d'ora a bagnomaria e poi versando in acqua, precipita il composto inalterato e la soluzione acquosa conserva il colore giallo caratteristico delle soluzioni di acido cromico.

In modo diverso invece procedono le cose, quando si sottoponga allo stesso trattamento la forma β; un grammo di sostanza e due grammi di acido cromico ed acido acetico glaciale vennero riscaldati a bagnomaria per circa un quarto d'ora; si nota sviluppo gassoso, il liquido diventa verde e, versando in acqua, si ottiene un prodotto che, ricristallizzato da alcool, venne riconosciuto identico con la forma α.

Gr. 0,1241 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 19° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,22	17,28

Per meglio identificarlo, venne esposto alla luce ed il colore rimase invariato; per azione del bromo a differenza della forma β, rimase del pari inalterato.

Gr. 0,1242 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 20°,5 e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,14	17,28

Molto probabilmente, durante la trasformazione

la forma β assume in una prima fase, dell'ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo, e compare la forma α. Infatti, come si è detto, l'acido cromico viene trasformato in acetato di cromo. La reazione inversa, vale a dire la trasformazione della forma α nella forma β, non ci è riuscita in nessun modo.

Continueremo lo studio degli azossicomposti isomeri, estendendo l'impiego delle reazioni da noi scoperte anche ai derivati della serie alifatica.

Cristallografia. — *Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Quando si colloca la sezione qualsiasi di un cristallo sul rifrattometro (p. es. quello di Abbé-Pulfrich, come il più adatto), e si determinano successivamente gli angoli della riflessione totale, avviene che si rilevano due massimi e due minimi nel giro di 180°. Siano A, B', B'', Γ (fig. 1) le po-

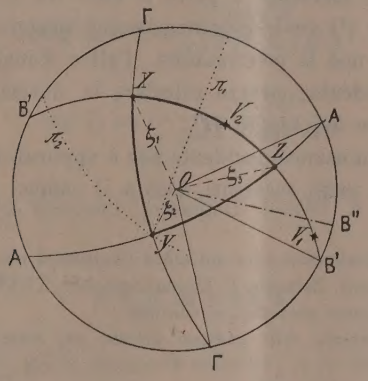


Fig. 1.

sizioni, ove hanno luogo i detti angoli particolari massimi e minimi, che vogliamo indicare rispettivamente con $\Phi_\alpha, \Phi', \Phi'', \Phi_\gamma$; i due indici principali, minore α e maggiore γ, possono essere calcolati senz'altro con le formole

$$\alpha = N \operatorname{sen} \Phi_\alpha \quad \text{e} \quad \gamma = N \operatorname{sen} \Phi_\gamma ,$$

essendo N l'indice di rifrazione del mezzo isotropo, rispetto al quale ha luogo la riflessione totale del cristallo.

Per ciò che risguarda l'indice mediano β, il problema presenta una indecisione, poichè senza un ulteriore esame non è definito quale delle due espressioni corrisponde al vero, se:

$$\beta = \beta' = N \operatorname{sen} \Phi'$$

ovvero

$$\beta = \beta'' = N \operatorname{sen} \Phi'' .$$

Per eliminare questa indecisione, e volendo risolvere il problema con una sola sezione, un solo principio è stato fino ad ora riconosciuto giusto e sufficiente: principio che io dimostrai nel 1902 (1).

Secondo questo principio, quella delle due direzioni B'' deve essere eliminata, per la quale il piano di polarizzazione è normale al piano di riflessione. Se in seguito vi furono proposte varie e varie dispute, intorno a questo metodo, esse non misero mai in discussione il principio stesso, poichè esso fu dimostrato esaurientemente, ma ebbero bensì per fine il modo di renderlo realizzabile con maggiore o minore sicurezza nell'osservazione (2).

Io proposi di osservare il raggio riflesso con il nicol posto davanti all'oculare del rifrattometro. Ma come è noto, il piano di polarizzazione subisce una deviazione in seguito alla riflessione, e il Pockels (3) perciò propose di adottare illuminazione incidente e porre il nicol fra il cammino dei raggi incidenti. Schwietring (4) vuole raggiungere una maggiore precisione impiegando due nicols, — uno il polarizzatore, l'altro l'analizzatore, — sempre con illuminazione incidente; ovvero calcolare la deviazione che subisce il piano di polarizzazione del raggio B''.

Alle volte l'illuminazione incidente non è applicabile affatto; spesso un nicol che intercetta i raggi incidenti, oscura il campo. Due nicols, secondo

(1) C. Viola, *Die Bestimmung der optischen Constanten eines Krystalles aus einem einzingen beliebigen Schnitt.* Zeitschr. f. Krystallographie, XXXVI, 245, 1902.

Per la storia di questo problema si consulti:

C. Viola, *Sulla determinazione delle costanti ottiche dei cristalli.* Rendiconti Lincei, I, 1899.

— *Ueber die Bestimmung der optischen Constanten einer beliebigen orientirten zweiaxigen Kristallschnittes.* Zeitschr. f. Krystall., XXXI, 40, 1899.

— *Optische Studien über italienische Mineralien.* Zeitschr. f. Krystall., XXXII, 113, 1900.

— *Feldspathstudien.* Zeitschr. f. Krystall., XXXII, 305, 1900.

C. Viola, Bull. soc. mineral. franç., 25, 152, 1904.

A. Cornu, Compt. rend., 133, pag. 465.

C. Viola, *Determination des trois paramètres optiques principaux d'un cristall.* Bull. de la Société franç. de minéralogie, XXV, 147, 1902.

F. Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik.* Leipzig, 1906, pp. 133-202.

Fr. Schwietring, *Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inaktiven Kristallen.* Inaug. Dissert., Göttingen, 1908.

— *Eine allgemeine Methode für die eindeutige Bestimmung der drei Hauptbrechungsindizes an einem beliebigen Schnitt eines optisch zweiachsigen Kristalls.*

L. Duparc e F. Pearce, *Traité de tecnique minéralogique et pétrographique.* Leipzig, 1907, pag. 388-392.

(2) Fr. Schwietring, op. cit., parla di un nuovo metodo per la determinazione degli indici principali di un cristallo con una qualunque sezione. L'espressione di Schwietring non mi pare corretta, perchè si tratta effettivamente di una nuova regola per applicare lo stesso principio.

(3) F. Pockels, op. cit., pag. 133 e 202.

(4) Fr. Schwietring, op. cit.

la proposta dello Schwietring, impediscono tanto l'osservazione, che, invece di aumentare possono diminuirne, la esattezza. Un calcolo laborioso come quello proposto dallo Schwietring, farebbe abbandonare il metodo stesso.

Il principio da me stabilito per distinguere la direzione B'' da quella B', che determina l'indice β, può essere realizzabile in varî modi, due dei quali, i più semplici, trovano posto in questa Nota. Gli altri spero verranno riassunti in una prossima Nota.

Con le posizioni A, B', Γ, e i rispettivi angoli $\widehat{\Gamma A}$, $\widehat{\Gamma B'}$, $\widehat{B'A}$ (fig. 1) si calcolano gli angoli ζ_1, ζ_2, ζ_3:

$$\operatorname{tag}^2 \zeta_1 = -\frac{\cos \Gamma B'}{\cos B'A \cdot \cos \Gamma A},$$

$$\operatorname{tag}^2 \zeta_2 = -\frac{\cos \Gamma A}{\cos \Gamma B' \cdot \cos B'A},$$

$$\operatorname{tag}^2 \zeta_3 = -\frac{\cos AB'}{\cos \Gamma A \cdot \cos B'\Gamma},$$

e si costruiscono le direzioni principali ottiche X, Y, Z (i poli x, y, z nella fig. 1).

Indi si calcola

$$\beta = \beta' = \mathrm{N} \operatorname{sen} \Phi',$$

con l'ipotesi che B′ sia la direzione valevole; e si determina il semi-angolo degli assi ottici V, con l'espressione

$$\cos^2 \mathrm{V} = \frac{\gamma - \beta}{\gamma - \alpha}.$$

Collocati i poli degli assi ottici V_1 e V_2, si costruiscono i piani normali ad essi, e che nella fig. 1 sono rappresentati dai cerchi massimi π_1 e π_2. Poichè il raggio B'' deve avere per piano di polarizzazione il piano riflettente (piano del disegno), ne viene che la direzione di polarizzazione $m\ m'$ giacerà in questo piano e sarà normale a B″. La direzione $m\ m'$, (fig. 2), può essere costruita adoperando del doppio decimetro, essendo che i due punti n, n' si trovano nel diametro $m\ m'$ e distano egualmente dal centro O. Ovvero si calcolano gli angoli ε_1 e ε_2 mediante gli angoli dati δ_1 e δ_2, risolvendo la relazione

$$\frac{\operatorname{sen} \varepsilon_1}{\operatorname{sen} \varepsilon_2} = \frac{\operatorname{sen} \delta_1}{\operatorname{sen} \delta_2}$$

e sapendo che $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \delta_1 + \delta_2 = 180°$.

Costruita in un modo o nell'altro la direzione $m\,m'$, il problema sarà risoluto, poichè la posizione, così tracciata, del raggio $O\,B''$, deve coincidere con quella osservata nella riflessione totale, od esservi molto prosiima. Si noti che la direzione $m\,m'$ è stata supposta normale al raggio $O\,B''$, mentre che, secondo la regola, il piano d'onda è perpendicolare non al raggio ma

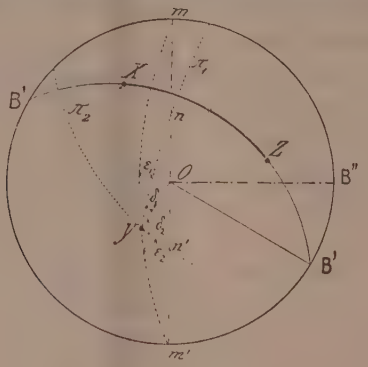


Fig. 2.

alla normale dell'onda. Ma nel caso del raggio B'', il quale si trova nel piano di incidenza con la normale, il piano d'onda di B'' passerà certamente per una retta vicinissima ad $m\,m'$, e, di più, avra il privilegio di determi-

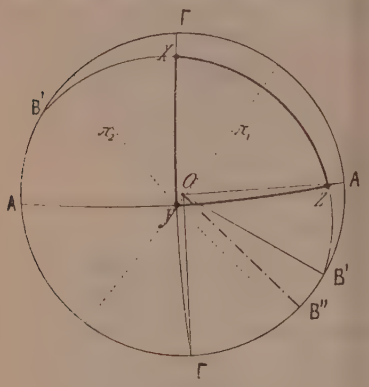


Fig. 3.

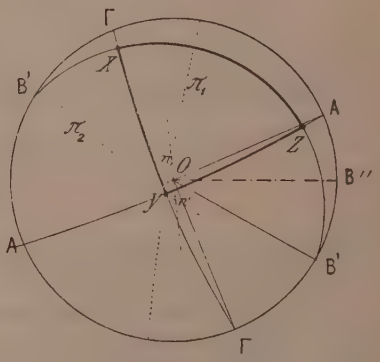


Fig. 4.

nare la direzione di polarizzazione, la quale, naturalmente, è perpendicolare al piano contenente la normale e il raggio luminoso.

Questo metodo della costruzione è pratico e sufficiente in moltissimi casi: salvo, bene inteso, il caso in cui la direzione B'' cada molto prossima alla direzione B'. Esso si fonda sull'esattezza, con la quale è possibile stabilire le posizioni di A, B', Γ. Anche quando il piano degli assi ottici fa un angolo piccolissimo col piano riflettente (figg. 3 e 4), il metodo offre sicurezza.

Con tutto ciò, stante l'incertezza con cui, nei molti casi, è possibile stabilire le posizioni dei massimi, e minimi, si può ricorrere a un metodo che è scevro di queste incertezze ed è più pratico per la maggior parte degli osservatori.

Anche questo metodo si fonda sulla ricerca del piano di polarizzazione normale al piano di incidenza. Supponiamo di avere la sezione del cristallo a faccie parallele collocata sul piattello di un conoscopio per l'osservazione in luce convergente. La condizione che esigo dal conoscopio è che tanto il condensatore quanto la lente dell'obbiettivo siano più rifrangenti del cristallo, affinchè tutti i raggi con angoli di incidenza da 0° a 90° possano essere ricevuti ed osservati. Un tale conoscopio può essere realizzato facilmente mediante due semisfere, l'una da collocarsi sotto alla sezione, l'altra di sopra, con l'intercessione di un liquido molto rifrangente. Il rifrattometro stesso potrebbe funzionare da conoscopio quando avesse gli accessorii di cui dà un esempio il rifrattometro di C. Klein costruito da R. Fues di Berlino (1), ovvero il rifrattometro di F. Pearce (2) costruito dalla società ginevrina per la fabbricazione degli istrumenti di fisica.

Con un tale conoscopio si vedrà l'uscita degli assi ottici, la iperbole, e le isogiri, adoperando luce monocromatica, od anche luce bianca.

Girando il preparato, nel suo piano orizzontale, gireranno i rami della iperbole intorno ai punti che rappresentano l'uscita degli assi ottici. Le direzioni di estinzione della sezione si determinano osservando il momento in cui l'uno o l'altro ramo dell'iperbole passa per il centro.

La fig. 5 dà appunto un'immagine di questo fenomeno, e presenta la sezione del cristallo in sei posizioni per rispetto ai nicols ***NN*** e ***PP***.

Nel n. 1, la traccia del piano degli assi ottici è parallela alla direzione di uno dei nicol; girando il preparato verso destra, si ha dapprima l'immagine n. 2, dopo 30° di rotazione, dove uno degli assintoti dell'iperbole si avvicina al centro del campo; dopo 60° di rotazione, n. 3, uno degli assintotti coincide con ***NN*** e passa, per ciò, per il centro del campo. Nel n. 4 un ramo dell'iperbole passa per il centro, e determina perciò la posizione della sezione per l'estinzione quando i raggi luminosi sono normali alla sezione. Nel n. 6, dopo 150° di rotazione, la sezione è ritornata nella posizione del n. 3, quando uno dei due assintoti passa per il centro e coincide con la direzione ***PP*** del nicol. È evidente che nella posizione del n. 3 la direzione B'' coincide con l'assintoto dell'iperbole il quale passa per il centro della figura, dove che la direzione B' è la traccia del piano degli assi ottici. In molti casi, quando cioè i due assi ottici fanno con la normale alla sezione

(1) C. Klein, *Totalreflectometer und Fernrohrmikroskop.* K. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, 1902, pp. 104-119; C. Zeiss, Zeitschr. f. Instrum., 1902, pp. 331-634; H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, *Mikrosp. Physiographie*, Stuttgart, 1904, pag. 220.

(2) L. Duparc e F. Pearce, op. cit., pag. 410.

angoli non molto diversi, la direzione B'' passa vicina a una delle due direzioni di estinzione della sezione del cristallo.

Concludiamo dunque che, osservando il preparato in luce convergente, l'indecisione del problema qui posto è eliminata, essendo la direzione B″ *l'assintoto dell'iperbole che passa per il centro del campo, e diversa perciò da* B' *che è la traccia del piano degli assi ottici.*

Incidentalmente sia ancora rilevato che se il raggio B'' è polarizzato normalmente al piano di riflessione, vi deve essere un raggio che è polarizzato nel piano di riflessione. Conducendo infatti il piano d'onda di B'' pa-

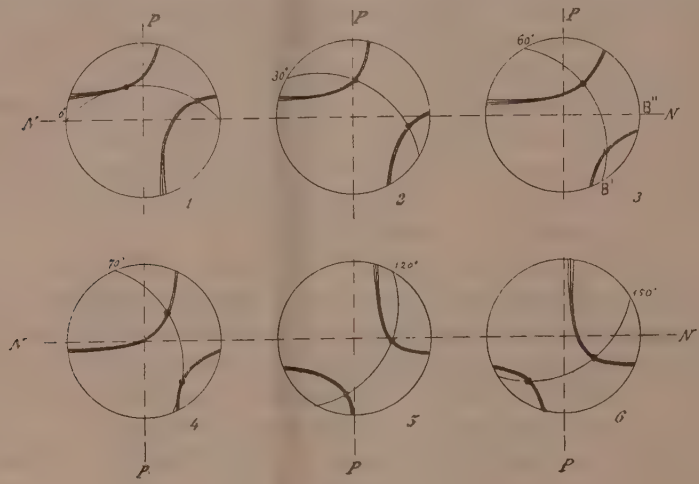


Fig. 5.

rallelamente a sè stesso fino alla tangenza con la superficie d'onda nell'altra falda, determineremo nel punto di tangenza un punto di questo raggio. Ora, stante il piccolo angolo che in generale fa il raggio con la normale alla rispettiva d'onda, questo raggio, il cui piano di polarizzazione è parallelo al piano di riflessione, sarà vicino a B'', ma non giacerà nel piano riflettente ove avviene la riflessione totale. Per avere il raggio giacente nel piano riflettente, il cui piano di polarizzazione cade nel piano di riflessione, ci si dovrà di qualche poco scostare dalla direzione B''; ma la scostamento sarà così piccolo, che non potrà essere rilevato dalla osservazione.

Il piano d'onda di un tale raggio è normale al piano riflettente per la riflessione totale: e quindi l'angolo della riflessione totale, che chiameremo con Φ_1'', darà senz'altro l'indice di rifrazione secondo la formola

$$n = \mathrm{N} \operatorname{sen} \Phi_1'' .$$

E non sarà nemmeno difficile determinare l'angolo Φ_1'', data la direzione di B_1''. Infatti, mentre in B'' è un massimo o minimo, dovrà avvenire un

massimo di aumento nell'angolo della riflessione totale per grado di rotazione orizzontale, e press'a poco nella direzione di B''. Alcuni esempî chiariranno la questione.

La sezione (010) del periclino di Kramkogl (1) nel Rauris (Salisburgo), ha dato i seguenti angoli della riflessione totale nel vetro di Abbé con $\log N = 0{,}276554$:

	Curva interna		Curva esterna	
Azimut sul cerchio orizzontale	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°
170°	54°.14'.48''		54°.21'.30''	
		17''.4		29''.4
180	*β' 54.14.48*		54.16 36	
		39.0		9.0
190	54.11.54		54.15.06	
		30.0		0.6
198	54. 6.48		*β'' 54.14.59* ½	
		15.6		0.25
200	54. 5.48		54.15.00	
				0.12
210	54. 3.12		54.15.12	

L'aumento massimo nella curva interna, opposto a β'', cade propriamente intorno all'azimut orizzontale di 198°. L'angolo della riflessione totale corrispondente è 54°.6'.48''; per conseguenza, l'indice intermedio di rifrazione sarà

$$n = N \operatorname{sen}(54°.6'.48''),$$

da cui risulta

$$\log n = 0.185135 \quad \text{ed} \quad n = 1.5316.$$

Con i dati che determinano la posizione di B'' si potrebbe calcolare n, e si avrebbe così una nuova prova dell'ipotesi fatta.

Altri dati si ricavano da una sezione parallela a (001) dell'albite di Prägraten (2).

	Curva interna		Curva esterna	
Azimut sul cerchio orizzontale	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°
20°	54°. 3.48''		54°.14'.48''	
		13''.8		
30	54. 6. 6		54.13.30	
		38.0		
37	54.10.36		*β'' 54.13. 0*	
		41.0		
40	54.12.24		54.13. 6	
		7.8		21''.6
50	54.13.42		54.16.42	
				31.5
52	*β' 54.13.42*		54.17.45	
				30.0
60	54.13.36		54.21.42	
				25.2
70	54.13.36		54.25.54	

(1) C. Viola, *Feldspathstudien*. Zeitschr. f. Krystall., XXXII, pp. 305 e 331.
(2) C. Viola, op. cit., pag. 325.

Il massimo di aumento, 41″.0, per 1° azimutale, si verifica di fronte a β'' nella curva interna. L'angolo di 54°.10′.36″ per cui l'aumento è massimo, può dunque essere utilizzato per il calcolo di un indice medio di rifrazione:

$$n = \mathrm{N}\,\mathrm{sen}\,(54°.10'.36'')$$

ossia $\log n = 0.185479$ e $n = 1.5327$.

Matematica. — *Sopra un'estensione del teorema di Riesz-Fisher*. Nota I del dott. Luigi Amoroso, presentata dal Corrispondente G. Lauricella.

Sia data una successione numerabile di infinite funzioni reali di una variabile reale x

$$\Phi_1(x)\,,\ \Phi_2(x)\,,\ \ldots\ \Phi_n(x)\,,\ \ldots\ldots \tag{1}$$

finite e continue, normali ortogonali, nell'intervallo (01)

$$\int_0^1 \Phi_m(x)\,\Phi_n(x)\,dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n\,. \end{cases} \tag{2}$$

Alle funzioni (1) facciamo corrispondere biunivocamente i numeri di una successione $a_1\,,\ a_2\,,\ \ldots\ a_n\,,\ \ldots$ *Se la serie* $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2$ *converge, allora,* secondo il teorema di Riesz-Fisher, *esiste nell'intervallo* (01) *una funzione reale* $f(x)$ *per la quale si ha*

$$\int_0^1 \Phi_m(x)\,f(x)\,dx = a_m \quad , \quad \int_0^1 (f(x))^2\,dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \qquad n = 1\,,\,2\,,\,\ldots$$

gl'integrali essendo presi nel senso di Lebesgue (1).

Ci proponiamo nella presente Nota di dare una estensione di questo teorema, della quale dovremo fare applicazione in lavori successivi.

1. **Definizioni fondamentali.** — Diciamo Ω l'insieme delle funzioni reali, delle variabili reali $x\,,\ t\,,\ f(x\,,\ t)$ integrabili in senso di Lebesgue ri-

(1) Cfr. F. Riesz, *Sur les systèmes orthogonaux de fonctions.* Compt. Rendus, 1907, pag. 615; *Sur les suites de fonctions mesurables.* Id. id., 1909, pag. 1303. — E. Fisher, *Sur la convergence en moyenne.* Id. id., 1907, pag. 1022. — H. Weyl, *Ueber die Konvergenz von Reihen die nach Orthogonalfunktionen fortschreiten.* Mat. Ann. Bd. 66, 1909, Seite 225. — A. Haar, *Zur Theorie der orthogonalen Funktionensysteme.* Mat. Ann. Band. 69, 1910, Seite 331; Band. 71, 1912, Seite 38. — M. Plancherel, *Contribution à l'étude de la représentation d'une fonction arbitraire*, ecc. Rend. Circolo Mat., Palermo, tomo XXX, 1910, pag. 289.

spetto ad x nell'intervallo (0 1), in modo che gl'integrali (in senso di Lebesgue)

$$\int_0^1 f(x, t)\, dx$$

sieno funzioni finite e continue di t per tutti i valori di t superiori ad una quantità finita t_0.

Data una successione di funzioni di Ω

$$f_1(x, t), f_2(x, t), \ldots f_n(x, t), \ldots \tag{3}$$

diremo che essa è *convergente in media rispetto ad* x, *uniformemente rispetto a* t, se detti m, h due numeri positivi, l'espressione

$$\int_0^1 \{f_{m+h}(x, t) - f_m(x, t)\}^2\, dx$$

al crescere di m *tenda, uniformemente rispetto a* t, *al limite zero.*

Diremo che la successione stessa *converge in media rispetto ad* x, *uniformemente rispetto a* t, *verso una funzione* $f(x, t)$, se esiste una funzione di Ω, per cui l'espressione

$$\int_0^1 \{f(x, t) - f_m(x, t)\}^2\, dx$$

al crescere di m, tenda, *uniformemente rispetto a* t, a zero.

Analogamente, data la successione di funzioni di Ω:

$$f_1(x, t), f_2(x, t), \ldots, f_m(x, t), \ldots$$

diremo che essa *converge uniformemente rispetto a* t *ed uniformemente in generale rispetto ad* x, se ad ogni numero positivo $\varepsilon < 1$ si può far corrispondere, per qualunque valore di $t \geq t_0$, un insieme $\Gamma(t)$ di punti dell'intervallo (0 1) di misura $1 - \varepsilon$, in modo che la successione considerata converga uniformente rispetto alle variabili x e t, qualunque sia $t \geq t_0$, qualunque sia x nell'insieme $\Gamma(t)$.

Sempre nello stesso ordine di idee, diremo che una funzione $f(x, t)$ di Ω, *è determinata in generale rispetto ad* x, se ad ogni numero positivo $\varepsilon < 1$ si può far corrispondere, per qualunque valore di $t \geq t_0$, un insieme di punti dell'intervallo (0 1) di misura $1 - \varepsilon$ nel quale la funzione $f(x, t)$ è univocamente determinata.

2. Lemma. *Se le funzioni* (3) *nell'intervallo* (0 1) *convergono in media rispetto ad* x, *uniformemente rispetto a* t, *per* $t \geq t_0$ *esiste una funzione* $f(x, t)$ *di* Ω, *verso cui una conveniente successione, estratta dalle* (3):

$$f_{\mu_1}(x, t), f_{\mu_2}(x, t), \ldots f_{\mu_n}(x, t), \ldots$$

converge uniformemente rispetto a t *ed uniformemente in generale rispetto*

ad x. La funzione $f(x, t)$, così definita, è determinata in generale rispetto ad x.

La dimostrazione di questo lemma si fa estendendo punto per punto la dimostrazione data da Plancherel per il caso in cui manchi la variabile t. Sia $\varepsilon_m(t)$ il limite superiore degli integrali

$$\int_0^1 |f_{m+h}(x, t) - f_m(x)|^2 \, dx$$

per $h = 1, 2, \ldots$ Per le ipotesi fatte $\varepsilon_m(t)$, al crescere di m, tende, *uniformemente rispetto a t per $t \geq t_0$*, al limite zero. Possiamo allora estrarre dalla successione $\varepsilon_1(t), \varepsilon_2(t), \ldots$ una serie *uniformemente convergente per* $t \geq t_0$: $\varepsilon_{\mu_1}(t) + \varepsilon_{\mu_2}(t) + \cdots$ Ciò porta che, detta $l_1, l_2, \ldots$ una successione di numeri positivi tendenti a zero, e $\delta_1 + \delta_2 + \cdots$ una serie convergente a termini positivi, sarà sempre possibile determinare un indice μ_h, tale che si abbia $\sum_{n=h}^{\infty} \varepsilon_{\mu_p}(t) < \frac{1}{2} l_h \delta_h$, qualunque sia $t \geq t_0$. Ne segue (ripetendo letteralmente i ragionamenti di Plancherel (loc. cit.) dalla linea 20 della pagina 293 ove dice: « *cherchons a déterminer*, ... » fino alla linea 12 della pagina 294 e cioè fino alla formula $m(A'_{h',h}) \leq \delta_h$, che non contiene più la variabile t), che esiste nell'intervallo (0 1) un insieme di punti $A_h(t)$ di misura uguale o maggiore di $1 - \delta_h$, per cui si ha:

$$|f_{\mu_p}(x, t) - f_{\mu_q}(x, t)| < 2l_h$$

per tutti i valori di p e q superiori ad un certo numero h', qualunque sia il punto x dell'insieme $A_h(t)$, qualunque sia $t > t_0$. Ma allora, detto $B_h(t)$ l'insieme formato da tutti i punti dell'intervallo (0 1) comuni a tutti gli insiemi $A_h(t), A_{h+1}(t), A_{h+2}(t), \ldots$, si avrà:

$$|f_{\mu_p}(x, t) - f_{\mu_q}(x, t)| < 2l_j \qquad p, q > j'$$

per $j = h, h+1, \ldots$, j' avendo rispetto ad j lo stesso significato che h' rispetto ad h. Dunque la serie

$$f_{\mu_1}(x, t) + f_{\mu_2}(x, t) + \cdots$$

converge uniformemente rispetto ad ambedue le variabili x, t per ogni valore di $t \geq t_0$ e per ogni valore di x, corrispondente ad un punto dell'insieme $B_h(t)$: ma la misura di $B_h(t)$ è uguale almeno a

$$1 - (\delta_h + \delta_{h+1} + \cdots),$$

quindi è vicina a 1 tanto quanto si vuole, ecc. (vedi Plancherel, loc. cit., pp. 294, 295).

3. **Teorema.** — *Data nell'intervallo* (01) *la successione di funzioni* (1): *inoltre una successione di funzioni della variabile* t, *finite e continue per* $t \geq t_0$

(5) $$P_1(t) , P_2(t) , \dots P_n(t) , \dots$$

tali che la serie

(6) $$\sum_{n=1}^{\infty} (P_n(t))^2$$

converga uniformemente per tutti i valori di $t \geq t_0$, *allora esiste una serie di numeri interi positivi crescenti* $\mu_1 , \mu_2 , \dots$ *tali che posto*:

$$R_m(x , t) = \Phi_1(x) P_1(t) + \Phi_2(t) + \dots + \Phi_m(x) P_m(t)$$

la serie

(7) $$R_{\mu_1}(x , t) + (R_{\mu_2}(x , t) - R_{\mu_1}(x , t)) + \dots$$

converge uniformemente rispetto a t, *per* $t \geq t_0$, *uniformemente in generale rispetto ad* x, *per* $0 \leq x \leq 1$, *verso una funzione* $F(x , t)$, *per cui si ha*:

(8) $$\int_0^1 (F(x , t))^2 dx = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n(t)]^2 \quad , \quad \int_0^1 \Phi_m(x) F(x , t) dx = P_m(t)$$
$$m = 1 , 2 , \dots , t \geq t_0 .$$

Si ha infatti, detti m , h due numeri interi positivi e ricordando la posizione (7), e le (2)

$$\int_0^1 [R_{m+h}(x , t) - R_m(x , t)]^2 dx = \int_0^1 \left\{ \sum_{m+1}^{m+h} \rho \Phi_\rho(x) P_\rho(t) \right\}^2 dx = \sum_{m+1}^{m+h} \rho (P_\rho(t)^2 ,$$

da cui, data la convergenza uniforme della serie (6), segue immediatamente che l'espressione

$$\int_0^1 (R_{m+h}(x , t) - R_m(x , t))^2 dx$$

al crescere di m tende, uniformemente rispetto a t, per $t \geq t_0$, al limite zero. Ciò prova che le funzioni $R_1(x , t) , R_2(x , t) , \dots$ convergono in media rispetto ad x nell'intervallo (0 1), uniformemente rispetto a t per $t \geq t_0$, nel senso indicato al n. 1 di questa Nota; ed allora, per il lemma precedente, è possibile estrarre una successione

$$R_{\mu_1}(x , t) , R_{\mu_2}(x , t) , \dots$$

convergente uniformemente rispetto a t per $t \geq t_0$, ed uniformemente in generale rispetto ad x verso una funzione $F(x , t)$. Si avrà così

(9) $$F(x , t) = \sum_{1}^{\mu_1} \mu \Phi_\mu(x) P_\mu(t) + \sum_{\mu_1 + 1}^{\mu_2} \mu \Phi_\mu(x) P_\mu(t) + \dots$$

per $t \geq t_0$, per $0 \leq x \leq 1$, esclusi per ogni $t \geq t_0$ i valori di x corrispondenti ai punti di un insieme di misura nulla.

Nella (9) moltiplicando ambo i membri per $\Phi_m(x)\,dx$ ed integrando da 0 ad 1 si raccoglie:

$$\int_0^1 \Phi_m(x)\,\mathrm{F}(x\,,t)\,dx = \mathrm{P}_m(t) \qquad m = 1\,,2\,,\ldots \tag{10}$$

Finalmente, sempre dalla (9), moltiplicando ambo i membri per $\mathrm{F}(x\,,t)$ ed integrando da 0 ad 1, tenuto conto delle (8), si raccoglie ancora

$$\int_0^1 |\mathrm{F}(x\,,t)|^2\,dx = \sum_{m=1}^{\infty} (\mathrm{P}_m(t))^2$$

come era stato enunciato.

Matematica. — *Sulla teoria delle equazioni integrali e delle loro generalizzate.* Nota I dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

1. — La teoria più generale che noi conosciamo per la trattazione delle equazioni integrali è quella data recentemente dal prof. Volterra nella serie di lavori pubblicata in questi Rendiconti, dal 1909 al 1911. È una teoria che procede con mezzi molto semplici e di portata grandissima, e in fatto include la maggior parte delle altre conosciute, come caso particolare; inoltre, si applica a una categoria di problemi molto più lata, p. es. a equazioni integro-differenziali, equazioni integrali non lineari di varî tipi, ed altre equazioni funzionali di carattere molto generale. Essa è tutta fondata sulla considerazione delle *funzioni permutabili* che nella VII Nota di tale serie [1] vengono definite (§ 1, in principio) con queste parole: « Due funzioni finite « e continue $\mathrm{F}_1(x\,,y)$ e $\mathrm{F}_2(x\,,y)$, tali che

$$\int_x^y \mathrm{F}_1(x\,,\xi)\,\mathrm{F}_2(\xi\,,y)\,d\xi = \int_x^y \mathrm{F}_2(x\,,\xi)\,\mathrm{F}_1(\xi\,,y)\,d\xi\,, \tag{A}$$

« si diranno *permutabili*, e l'operazione precedente si dirà la loro *compo-* « *sizione*. $\mathrm{F}_1(x\,,y)$, $\mathrm{F}_2(x\,,y)$ si chiameranno *componenti* e l'integrale otte- « nuto *resultante* »; aggiungendo poi che la funzione *resultante* si indicherà con

$$\mathrm{F}_1\mathrm{F}_2(x\,,y) \quad \text{o} \quad \mathrm{F}_2\mathrm{F}_1(x\,,y)$$

[1] *Questioni generali sulle equazioni integrali e integro-differenziali*, Rend. Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 1° sem., seduta del 20 febbraio 1910. È questo il lavoro classico e fondamentale di tutta la ricerca. La enunciazione più generale e la dimostrazione dei teoremi si trova poi nella XIII Nota: *Sopra una proprietà generale delle equazioni integrali e integro-differenziali*, ibid., vol XX, serie 5ª, 2° sem., seduta del 6 agosto 1911.

o più semplicemente con F_1F_2, o F_2F_1, quando non possa nascere confusione col prodotto delle due funzioni.

Lo sviluppo della teoria consiste nel mostrare che questo prodotto simbolico si può trattare sotto molti punti di vista come un prodotto ordinario; donde anche l'ulteriore notazione $F^2(x, y)$ per indicare il risultato della composizione di una $F(x, y)$ con se stessa; e più in generale la definizione di potenza $F^n(x, y)$. Ne segue un'algebra che conduce a scrivere equazioni simboliche tra funzioni permutabili, a risolverle per serie di potenze intere, e poi, traducendo equazione e serie in forma spoglia di simboli, a ricavare insieme un'equazione funzionale e la sua risolvente espressa per mezzo di serie di integrali, *illimitatamente convergente.*

2. — Il modo come si presentano e si ricollegano fra loro queste definizioni e le varie proposizioni della teoria, lascia intravedere che tutto non derivi solo da un elegante e geniale artificio (la cui origine si troverebbe del resto chiaramente esposta, e con molta generalità, nella XIII Nota citata testè); ma si possa forse anche renderne conto, e darne un filo conduttore riattaccandosi alle teorie generali che si posseggono sulle operazioni funzionali lineari. Ciò darebbe da una parte il mezzo di ricavare *ex-novo* formalmente (cioè senza le dimostrazioni) le formole del Volterra, anche per chi non ne ricordasse i passaggi; e dall'altra mostrerebbe come l'intera trattazione si traduca anche e si risolva (benchè scritta in apparenza sotto altra veste) in un capitolo importantissimo di calcolo operativo funzionale. Sarebbe un capitolo tanto più desiderato, in quanto che in questo ramo di matematica si hanno bensì molteplici teorie ed esempî pratici, ma non collegati abbastanza fra loro, e solo lo studio di teorie completamente sviluppate relative a casi singoli — come sarebbe quella di cui parliamo — può fornire il collegamento richiesto.

A prima vista, bisogna però riconoscere che la voluta traduzione non si presenta immediata; perchè la (A) fa pensare a un campo funzionale di funzioni con due variabili indipendenti, che entrambe vengano in giuoco nelle trasformazioni funzionali, con la ulteriore complicazione del loro intervento nei limiti delle integrazioni; e per questa via non si perviene a interpetrare utilmente la (A) e a rendersi conto dell'algoritmo che da essa dipende. Qualche dissimmetria di notazione che ha incontrato il Volterra (p. es. nelle prime righe della pag. 171 della citata Nota VII) si ricollegherebbe forse indirettamente a questo punto di vista. Mi propongo qui di esporre un metodo, per mezzo del quale, risalendo qualche passo indietro dalla equazione (A), e ricollegando le $F_1(x, y)$, $F_2(x, y)$ a trasformazioni eseguite nel campo delle funzioni a una variabile indipendente, si perviene alla traduzione funzionale in forma abbastanza diretta.

3. — Sia $\varphi(x)$ un'arbitraria funzione integrabile. Sia $F(x, y)$ una funzione, che per semplicità supporremo limitata e continua in tutti i punti *interni* di una regione finita del piano [1], e nulla al di fuori. La formola.

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y)\, \varphi(y)\, dy \tag{1}$$

definisce un'operazione che trasforma $\varphi(x)$ in $\psi(x)$. Indicando questa operazione con $\dot{F}$, scriveremo

$$\psi(x) = \dot{F}\varphi(x), \tag{2}$$

e diremo che $F(x, y)$ è la *funzione coefficiente* dell'operatore $\dot{F}$.

Per la sua struttura, $\dot{F}$ è un operatore funzionale distributivo (lineare). È noto [2] come per siffatti operatori, trattandoli a loro volta come simboli soggetti a calcolo, si stabilisce un algoritmo, nel quale, con convenzioni che si presentano spontaneamente, vengono definiti la somma, il prodotto, e, sotto certe condizioni, anche il quoziente, e in generale il risultato di un'operazione razionale qualunque; salvo poi ad estendere anche ad altre operazioni algebriche, o analitiche trascendenti L'algebra che ne risulta è analoga a quella delle matrici, dei quaternioni, delle diadiche, delle sostituzioni lineari, e di altri simboli analoghi; cioè è un'algebra che differisce da quella ordinaria principalmente per la mancanza della proprietà commutativa della moltiplicazione.

Ne segue che, data un'equazione funzionale, in cui la funzione incognita $\varphi(x)$ si trovi assoggettata a operazioni come $\dot{F}$, ed eventualmente anche ad altre operazioni distributive (p. es. la derivazione), è permesso trattare i simboli di queste operazioni come se fossero moltiplicatori, ma moltiplicatori soggetti a un'algebra non commutativa. Per questa via è possibile eseguire alcune trasformazioni, riduzioni, e talora anche risoluzioni di equazioni; ma questi casi di risoluzione sono rari: in generale, l'algebra non commutativa offre difficoltà di ordine molto elevato, anche per la esecuzione dei passaggi più elementari.

Si possono però trovare singoli operatori che soddisfino alla proprietà $\dot{F}_1\dot{F}_2 = \dot{F}_2\dot{F}_1$. Operatori siffatti si chiamano *commutabili* [3]. E allora vale un principio di calcolo funzionale: Se si parte da un qualunque insieme di operatori lineari fra loro commutabili, tutti quelli che da essi si deducono combinandoli con qualunque sèguito di operazioni analitiche (definite in base

[1] Regione *finita* nel senso di *bornée*, che inoltre sia dotata di contorno convenientemente « regolare » quanto occorre per la validità dei calcoli e dei passaggi che verranno effettuati (p. es. sia un'area poligonale).

[2] Cfr. p. es. Pincherle e Amaldi, *Le operazioni distributive*, Bologna, 1901.

[3] Per es., un moltiplicatore numerico (cioè costante rispetto alla x) è commutabile con qualunque operatore lineare.

alle regole generali di cui sopra, ed effettuate un numero finito o infinito di volte, purchè il risultato abbia un senso) sono operatori lineari commutabili fra loro e coi proposti; e per tutto questo insieme di operatori vale un'algebra analoga (non del tutto identica) a quella ordinaria. Gli sforzi dei cultori di calcolo funzionale operativo si dirigono di frequente a ricavare tali algebre, e servirsene per trovare regole di soluzione dei problemi.

4. — Ciò premesso, scriviamo la condizione affinchè due operatori $\dot{F}_1$, $\dot{F}_2$, del tipo $\dot{F}$ siano commutabili fra loro. Il prodotto $\dot{F}_1 \dot{F}_2$ si intende definito mediante la formola

$$\dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) = \dot{F}_1(F_2 \varphi(x)) \tag{3}$$

ovvero

$$\dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) = \dot{F}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, y)\, \varphi(y)\, dy =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \,.\, F_1(x, \xi) \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(\xi\,.\, y)\, \varphi(y)\, dy\,,$$

e siccome per le ipotesi fatte si suppongono verificate le condizioni per la integrabilità sotto il segno integrale, si può anche scrivere

$$\dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy\,.\, \varphi(y) \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi)\, F_2(\xi, y)\, d\xi\,, \tag{4}$$

cioè $\dot{F}_1 \dot{F}_2$ è ancora un operatore del tipo $\dot{F}$, la cui funzione coefficiente, che indicheremo con $F_1 F_2(x, y)$, è data da

$$F_1 F_2(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi)\, F_2(\xi, y)\, d\xi\,. \tag{5}$$

Per conseguenza, si ha $\dot{F}_1 \dot{F}_2 = \dot{F}_2 \dot{F}_1$ allorquando le due funzioni $F_1 F_2(x, y)$ e $F_2 F_1(x, y)$ risultino identiche. La condizione richiesta è dunque

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi)\, F_2(\xi, y)\, d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, \xi)\, F_1(\xi, y)\, d\xi\,. \tag{B}$$

Si riconosce qui, di poco generalizzata, la definizione di permutabilità del Volterra. Mantenendone la nomenclatura in questo caso più esteso, diremo che le $F_1(x, y)$, $F_2(x, y)$ le quali soddisfano alla (B) sono *permutabili*.

Nel caso in cui le funzioni coefficienti si annullino per $y > x$, cioè nel caso in cui le operazioni integrali $\dot{F}$ si riducano alla forma

$$\psi(x) = \dot{F}\varphi(x) = \int_{-\infty}^{x} F(x, y)\, \varphi(y)\, dy\,, \tag{6}$$

la equazione (B) si semplifica in

$$\int_y^\infty F_1(x,\xi)\,F_2(\xi,y)\,d\xi = \int_y^\infty F_2(x,\xi)\,F_1(\xi,y)\,d\xi\,,$$

cioè coincide con la (A) del Volterra (permutabilità *di prima specie*).

Se invece le F si annullano per $y<0$ e per $y>1$, le operazioni integrali hanno la forma

$$\psi(x) = \dot{F}\,\varphi(x) = \int_0^1 F(x,y)\,\varphi(y)\,dy\,, \tag{7}$$

cioè sono operazioni « tipo Fredholm », e la permutabilità è data da

$$\int_0^1 F_1(x,\xi)\,F_2(\xi,y)\,d\xi = \int_0^1 F_2(x,\xi)\,F_1(\xi,y)\,d\xi$$

(permutabilità *di seconda specie* del Volterra, Nota VII citata, § 8).

Ma basterà in generale fissare l'attenzione sulla (B), nella quale entrambi questi casi, ed altri meno semplici che sarebbe facile immaginare, si trovano tutti racchiusi. In esse formole veramente, del pari che nella (1) e successive, i limiti di integrazione sono infiniti solo in apparenza, perchè le $F(x,y)$ sono state supposte nulle al difuori di una regione finita. Ma questa restrizione si può anche rimuovere, esigendo soltanto un particolare comportamento a distanza infinita. Così pure l'ipotesi della continuità si può sostituire con altre più generali. Su questi argomenti, mi riservo di ritornare in un'altra occasione.

5. — Dunque la permutabilità di due funzioni $F_1(x,y)$, $F_2(x,y)$ è la condizione che assicura la possibilità di assoggettare i corrispondenti operatori integrali $\dot{F}_1$, $\dot{F}_2$ a un algoritmo algebrico analogo a quello ordinario. L'algebra simbolica speciale delle funzioni permutabili si può mettere in corrispondenza biunivoca con quella degli operatori ad esse corrispondenti [1].

E potremo dire, cercando di dare una formulazione la più estesa possibile a un principio che corrisponde a una prima parte dei risultati del Volterra: *Allorchè in una equazione funzionale, la funzione incognita* $\varphi(x)$ *si trova assoggettata solo ad operazioni lineari le quali* (condizione

[1] Questo spiega gli interessanti risultati del prof. Evans, *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili*. Memorie dei Lincei, ser. 5ª, vol. VIII, seduta del 5 marzo 1911 cioè l'algebra delle funzioni permutabili essere in corrispondenza di isomorfismo meriedrico con quella ordinaria (scalare). La differenza tra le due algebre sta specialmente nella diversa formulazione delle condizioni di annullamento di un prodotto (occorre un fattore degenere, non è necessario un fattore nullo) e nella limitazione del significato delle operazioni inverse. Queste differenze non complicano sensibilmente i calcoli, ma soltanto ne limitano la portata.

necessaria e sufficiente) *siano tutte commutabili a due a due* [ciò, che, per le operazioni integrali $\dot{F}$ si riconosce dall'essere soddisfatta la formola (B)], *i simboli rappresentativi di queste operazioni si possono trattare come se fossero moltiplicatori soggetti all'algebra commutativa, e operando con questo algoritmo si può trasformare e semplificare l'equazione*, con la sola limitazione che gli operatori ottenuti per trasformazione abbiano un senso preciso secondo le note convenzioni elementari del calcolo operativo funzionale.

Per esempio l'equazione

$$\frac{1}{x}\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \varphi(x+1) + \int_0^x \mathrm{F}(x, y)\,\varphi(y)\,dy = \psi(x)$$

non soddisfa a tale condizione, perchè l'operazione di incremento finito che sta al secondo termine non è commutabile nè con $\frac{1}{x}\frac{d^2}{dx^2}$, nè in generale lo sarà quella integrale al terzo termine; quindi *a priori* essa non è riducibile, almeno nel senso con cui lo sono le altre equazioni composte con sole operazioni commutabili.

Invece l'equazione

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \int_{-\infty}^{x} f(x-\xi) \int_{-\infty}^{\xi} f(\xi - y)\,\varphi(y)\,dy = \psi'(x) + \int_{-\infty}^{x} f(x-y)\,\psi(y)\,dy$$

contiene solamente operazioni commutabili fra loro; e scrivendola (con notazioni il cui significato è palese):

$$\Delta^2\varphi(x) - \dot{F}^2\varphi(x) = \psi(x) + \Delta\dot{F}\,\psi(x),$$

si può trasformarla così

$$\varphi(x) = \frac{1}{\Delta^2 - \dot{F}^2}(\Delta + \dot{F})\,\psi(x) = \frac{1}{\Delta - \dot{F}}\,\psi(x),$$

e quindi una sua risolvente $\varphi(x)$ si trova applicando l'operazione inversa a $(\Delta - \dot{F})$ alla funzione nota $\psi(x)$; salvo assicurarsi che questa operazione inversa abbia senso, e che il risultato $\varphi(x)$, sostituito nella equazione proposta, non renda divergenti gli integrali.

6. — Come mostra quest'ultimo esempio, il principio enunciato non conduce in generale, da solo, alla risoluzione effettiva; bensì solamente a dedurre formole contenenti simboli come $\frac{1}{a+\dot{F}}$, ovvero $\frac{1}{\dot{F}_1 + \dot{F}_2}$, e simili, di cui si conosce la definizione come operazioni inverse, ma che non si sanno tradurre in effettiva calcolazione. Vi è però una seconda parte della teoria

del Volterra, che stabilisce la possibilità di calcolare tali operazioni inverse, in date condizioni ben precisate, mediante sviluppi in serie di potenze, o rapporti di serie di potenze, validi e convergenti, i cui termini sono di calcolazione riducibile a operazioni note. Nella prosecuzione della presente Nota mi occuperò della teoria che ha attinenza con questa seconda parte, sempre nei riguardi del significato operativo funzionale, e della eventuale possibile estensione dei risultati.

Meccanica. — *Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido.* Nota di E. Laura, presentata dal Socio C. Somigliana.

In una interessante Memoria, il sig. Love (1) osservò che, i metodi usati nella Teoria del Suono per la determinazione dello smorzamento delle vibrazioni di un corpo elastico immerso in un fluido, non tengono conto, nei riguardi del moto di questo, di una condizione dinamica, che lo stesso autore, in altro suo lavoro, dimostrò doversi verificare sul bordo dell'onda propagantesi nel fluido.

Agli stessi metodi si può muovere una obbiezione di altra natura: in essi è invero prefissato o il moto del fluido o quello del vibratore, benchè in seguito sia tenuto conto della resistenza esercitata dal fluido sopra la superficie del vibratore, o della diminuzione di energia subìta da esso per effetto delle onde propagantisi nel fluido che lo circonda (2) (3).

Il sig. Love nella suddetta Memoria, trattando il problema delle vibrazioni di una membrana elastica sferica vibrante radialmente in un fluido, effettivamente non prefissa nè il moto del fluido, nè quello del vibratore; egli non pone però il problema nella forma più generale come ho fatto io partendo, senza restrizione alcuna dalle equazioni di elasticità, in due casi semplici (lastra indefinita vibrante normalmente ai piani che la limitano, e sfera vibrante radialmente) nella presente Nota.

Il metodo seguìto consiste, da un lato, nel porre l'ipotesi della continuità delle tensioni e dello spostamento normale (o della velocità normale se il moto del fluido si determinerà a mezzo del potenziale di velocità) attraverso la superficie del vibratore; da un altro lato, nel considerare il

(1) A. E. H. Love, *Some Illustrations of Duay* ecc. Proc. Lond. Math. doc. (2), t. II, pag. 88.

(2) Un'esposizione sommaria di questi metodi è nella citata Memoria del Love. Cfr. pure Lord Rayleigh, *Theory of Souud*, § 302, Reaction of hir ecc., pp. 148-155.

(3) *Wave-motionswith Discontinuities at Wave-fronts*. Proc. Lond. Math. Soc. (2), t. I, pag. 37.

moto richiesto come composto di infiniti moti semplici dipendenti dal tempo a mezzo di esponenziali.

Dimostro, nei due casi trattati, che questi moti semplici appartengono a quella classe di vibrazioni, che ho detto smorzate, possibili in un corpo elastico isotropo e delle quali ho trattato sistematicamente in una mia precedente Memoria (1).

Nella presente Nota mi limito a dimostrare l'unicità della soluzione dei problemi proposti e a definire le rispettive vibrazioni normali riservandomi di dare, in un prossimo lavoro, maggiore svolgimento all'argomento.

Lastra vibrante normalmente alla sua superficie immersa in un fluido (2).

1. Così la lastra come il fluido non sono sollecitati da forze di massa. L'asse r sia normale alle facce terminali della lastra, le condizioni iniziali in essa sieno simmetriche al piano meridiano $z = 0$, identiche in ogni piano $z =$ cost e le velocità iniziali parallele a z. Il moto che si genererà nella lastra è tale che lo spostamento e la velocità sono funzioni di z e t. Lo spostamento è inoltre sempre nullo per $z = 0$. Nel fluido, supposto inizialmente in quiete, si ha la propagazione di un sèguito di onde piane normali a z.

Faccio le posizioni:

$2\alpha =$ spessore della lastra;

a, $c =$ velocità rispettive di propagazione delle onde longitudinali nella lastra e nel fluido;

ϱ, $\varrho_1 =$ densità rispettive della lastra e del fluido;

w, $W =$ spostamenti rispettivi nella lastra e nel fluido.

Le equazioni indefinite del moto sono allora:

$$(1)\qquad \begin{cases} a^2 \dfrac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2} & 0 < z < \alpha \\ c^2 \dfrac{\partial^2 W}{\partial z^2} = \dfrac{\partial^2 W}{\partial t^2} & z > \alpha \end{cases} \qquad t \geq 0.$$

Poichè il moto è simmetrico rispetto al piano $z = 0$ considero solo le condizioni in superficie relative alla faccia $z = \alpha$. L'ipotesi della continuità

(1) *Sopra i moti vibratorii armonici semplici e smorzati di un mezzo omogeneo, elastico ed isotropo.* R. Acc. di Scienze di Torino, serie II, t. LX, 1910.

(2) Questo problema è trattato pure in Poincaré, *Leçons sur la théorie de l'Élasticité*, pag. 160 e seguenti. Il metodo qui seguito e il modo di porre il problema sono però affatto diversi.

delle tensioni e dello spostamento normale attraverso a questo piano dà le equazioni in superficie:

$$(2)\qquad \left.\begin{array}{l} \varrho a^2 \dfrac{\partial w}{\partial z} = \varrho_1 c^2 \dfrac{\partial W}{\partial z} \\ w = W \end{array}\right\} z = \alpha \quad t \geq 0.$$

Nel fluido (porzione $z > 0$) si ha la propagazione di un'onda piana nel verso delle z crescenti, quindi si avrà:

$$(3)\qquad W = f\left(t - \frac{z-\alpha}{c}\right).$$

Al tempo t il suo bordo è il piano:

$$z = \alpha + c\,t.$$

Consideriamo un elemento di fluido di forma cilindrica di base $d\sigma$ adagiata sul piano ora detto e di altezza cdt presa nel verso delle z crescenti. Nell'intervallo di tempo t $t + dt$ esso passa dalla quiete ad uno stato di moto. La relazione meccanica:

$$\text{aumento quantità di moto} = \text{impulso della forza}$$

dà subito l'equazione:

$$\varrho_1 d\sigma \,.\, cdt \frac{\partial W}{\partial t} = -\,\varrho_1 \,.\, c^2 \frac{\partial W}{\partial z}\, d\sigma\, dt.$$

Dalla quale:

$$(4)\qquad \frac{\partial W}{\partial t} + c\frac{\partial W}{\partial z} = 0 \quad \text{per} \quad z = \alpha + ct.$$

Con la posizione (3) la (4) è sempre soddisfatta. La condizione al bordo dell'onda (che diremo di Love) qui si verifica dunque automaticamente.

Tenendo conto di (3), si vede che il nostro problema è ridotto: *alla ricerca di una funzione* $w(z, t)$, *regolare nell'intervallo*

$$0 < z < \alpha \quad t \geq 0$$

e annullantesi per $z = 0$, *e di una funzione* $f(\zeta)$ *soddisfacenti alle equazioni*:

$$\text{I)}\qquad a^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \qquad 0 \leq z \leq \alpha \qquad t \geq 0$$

$$\text{II)}\qquad \left.\begin{array}{l} \varrho a^2 \dfrac{\partial^2 w}{\partial z^2} = -\,\varrho_1 c\, f'(t) \\ w = \qquad f(t) \end{array}\right\} z = \alpha \qquad t \geq 0.$$

Dobbiamo inoltre dare i valori iniziali ($t = 0$) di w e di $\dfrac{\partial w}{\partial t}$.

L'unicità della soluzione si dimostra facilmente. Dalla I) con una integrazione per parti si ricava l'equazione (1):

$$(5) \qquad \varrho \int_0^\alpha \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)^2 + a^2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right]_0^t dz + \varrho_1 e \int_0^t f'(t)^2\, dt = 0$$

la quale è l'equazione delle forze vive per il problema che stiamo trattando. Sieno $w_1(z,t)$, $f_1(t)$; $w_2(z,t)$, $f_2(t)$ una coppia di soluzioni delle I) e II) coesistenti con identiche condizioni iniziali di spostamento e velocità. Per la linearità di queste equazioni consegue che:

$$w_1(z,t) - w^2(z,t) \ , \ f_1(t) - f_2(t)$$

è ancora soluzione. Inoltre si ha:

$$(6) \qquad \begin{cases} w_1(z,0) - w_2(z,0) = 0 \\ \left(\dfrac{\partial w_1}{\partial t} - \dfrac{\partial w_2}{\partial t}\right)_{t=0} = 0 . \end{cases}$$

Applicando la (5) a questa soluzione e tenendo conto delle (6) consegue:

$$\varrho \int_0^\alpha \left\{\frac{1}{2}\left[\frac{\partial(w_1 - w_2)}{\partial t}\right]^2 + a^2\left[\frac{\partial(w_1 - w_2)}{\partial z}\right]^2\right\} dz + \\ + \varrho_1 e \int_0^t [f_1'(t) - f_2'(t)]^2\, dt = 0 .$$

E poichè gli elementi di questi integrali sono positivi, si ha pure:

$$w_1(z,t) - w_2(z,t) = \text{cost}$$
$$f_1(t) - f_2(t) \quad = \text{cost} .$$

La costante della 1ª equazione è nulla, perchè tale è il suo valore per $t = 0$. Supposta la continuità dello spostamento anche per $t = 0$, si deduce che è nulla pure la costante del 2° membro, e quindi l'identità delle due soluzioni dette.

2. Passiamo alla ricerca delle vibrazioni normali. Pongo

$$w(z,t) = e^{\lambda t}\, w(z)$$
$$f(t) = \mu\, e^{\mu t}$$

con λ e μ costanti da determinarsi.

(1) Il simbolo

$$[\quad]_0^t$$

indica l'accrescimento della funzione in parentesi per i valori del tempo 0 e t.

Indicando con Sen Cos Tang le ordinarie funzioni iperboliche vedesi che per soddisfare a I) con la condizione che si annulli lo spostamento per $z = 0$ devesi porre:

$$w(z) = \text{Sen}\,\frac{\lambda}{a}\,z\,.$$

Quindi le II) (condizioni in superficie) divengono:

$$\mu a \lambda\,\text{Cos}\,\frac{\lambda a}{a} = -\,\varrho_1 c \lambda \mu$$

$$\text{Sen}\,\frac{\lambda a}{a} = \qquad \mu\,.$$

Da cui eliminando μ l'equazione trascendente in λ, si ha:

$$\text{(A)} \qquad \text{Tang}\,\frac{\lambda a}{a} = -\,\frac{\varrho a}{\varrho_1 c}$$

che tiene luogo dell'equazione di frequenza nel caso delle vibrazioni libere. Si ponga:

$$\frac{\lambda a}{a} = u + iv$$

$$\frac{\varrho a}{\varrho_1 c} = m\,.$$

Si dimostra allora facilmente che, se $m > 1$, si ha:

$$u = \frac{1}{2}\log\frac{m-1}{m+1} < 0$$

$$v = \pm(2n+1)\,\frac{\pi}{2}\ \ (n \text{ intiero})\,.$$

Quindi

$$\lambda = \frac{a}{\alpha}(u + iv) = \frac{a}{2\alpha}\log\frac{m-1}{m+1} \pm i\,\frac{a}{\alpha}(2n+1)\,\frac{\pi}{2}$$

$$= -\,s \pm i\varrho_n\,.$$

La vibrazione nella lastra vale:

$$(a_m + ib_m)\,e^{-st}(\cos\varrho_m t \pm i\,\text{sen}\,\varrho_m t)\,\text{Sen}\,\frac{(-s \pm i\varrho_m)\,z}{a}\,.$$

Sicchè potremo prendere come vibrazione normale nella lastra:

$$(6)\quad w_n(z,t) = e^{-st}\left\{\left(a_n \operatorname{Cos}\frac{sz}{a}\operatorname{sen}\frac{\varrho_n z}{a} - b_n \operatorname{Sen}\frac{sz}{a}\cos\frac{\varrho_n z}{a}\right)\cos\varrho_n t - \right.$$
$$\left. - \left(a_n \operatorname{Sen}\frac{sz}{a}\cos\frac{\varrho_n z}{a} + b_n \operatorname{Cos}\frac{sz}{a}\operatorname{sen}\frac{\varrho_n z}{a}\right)\operatorname{sen}\varrho_n t\right\}$$

dipendente da due costanti arbitrarie a_n . b_n.

Le vibrazioni sono perciò smorzate, e il coefficiente di smorzamento è identico per tutte le vibrazioni.

I periodi

$$T_n = \frac{2\pi}{\varrho_n} = \frac{4a}{(2n+1)\,a}$$

coincidono con quelli delle vibrazioni libere (tensioni nulle in superficie).

Il caso:

$$m < 1$$

dà invece, tenendo le stesse notazioni,

$$u = \frac{1}{2}\log\frac{1-m}{1+m} < 0$$
$$v = 0\ ,\ \pm\pi\ ,\ \pm 2\pi\ ,\ \ldots$$

Le vibrazioni normali sono ancora smorzate, e comune è per esse il coefficiente di smorzamento.

I periodi, in questo caso, sono:

$$T_n = \frac{2\alpha}{n\,a}$$

e coincidono con quelli delle vibrazione libere. Il moto, in questo caso, può essere anche aperiodico.

Il problema non ha infine soluzioni per

$$m = 1\,,$$

come discende pure direttamente dalle equazioni I) e II).

Dei tre casi qui considerati, il primo è l'unico realizzabile se il fluido è gassoso. Per una lastra vibrante nel mercurio è ancora sempre verificato il 1° escluso che essa sia di piombo o di caucciù. In questi due casi si ha invero:

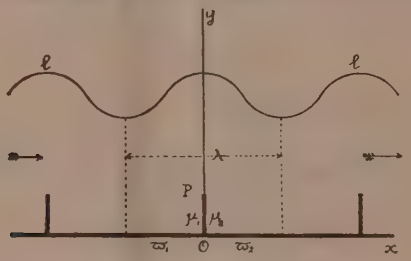
$$m = \frac{\varrho a}{\varrho_1 c} = \frac{11{,}37 \times 1320}{13{,}6 \times 1484}$$
$$m = \frac{0{,}92 \times 46}{13{,}6 \times 1484}$$

Matematica. — *Sull'equazione integro-differenziale di tipo parabolico.* Nota di G. C. Evans, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

In una precedente Nota (1) ho assegnato l'integrale generale del moto piano, irrotazionale, permanente di una corrente in un canale, sul cui fond sono periodicamente distribuite delle traverse verticali (vedi figura).



La forma del pelo libero, in relazione ai dati della questione (altezza delle traverse, intervallo fra traversa e traversa, e profondità media del canale) risulta allora caratterizzata mediante quadrature.

La valutazione di queste quadrature si presenta facile nel caso (che nella teoria dei moti ondosi fa riscontro alle cosiddette *onde brevi*) in cui l'intervallo λ fra traversa e traversa (lunghezza d'onda) non supera il doppio della profondità media H del canale.

Allora, com'è noto, della quantità

$$q = e^{-\frac{2\pi H}{\lambda}} \leq e^{-\pi} = 0.04 \ldots ,$$

sono a ritenersi trascurabili le potenze superiori alla prima.

Si trova che *il pelo libero è sinussoidale*, e che il suo massimo sopraelevamento dal livello medio H è

$$\varepsilon = \frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{tgh}^2 \frac{\pi h}{\lambda} ,$$

h designando l'altezza comune delle traverse.

(1) *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo.* Questi Rendiconti, seduta del 19 maggio 1912.

Poichè $\operatorname{tgh}^2 \frac{\pi h}{\lambda} \leq 1$, $q \leq \frac{4}{100}$ circa, e $\lambda \leq 2H$, così vediamo che è

$$\varepsilon \leq \frac{16}{100\,\pi} H = \frac{1}{20} H \text{ circa.}$$

Come ho già avuto occasione di rilevare (1), il campo della gravità non ha sensibile influenza sul fenomeno, se la velocità della corrente è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto) da un'altezza pari ad ε, ossia nel problema attuale, da un'altezza eguale a $\frac{1}{20} H$.

È pure agevole la trattazione del problema con una ulteriore approssimazione, quando cioè si tiene conto anche dei termini in q^2, trascurando le potenze superiori. La tirannìa dello spazio non mi consente di soffermarmi maggiormente. Mi limiterò semplicemente ad affermare che l'andamento del pelo libero rammenta, in tal caso, il profilo delle onde di seconda approssimazione di Stokes (2).

1. *Brevi richiami.* — Richiamo dalla Nota prima citata, notazioni e risultati.

Il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura, designino: u e v le componenti della velocità; φ e ψ il potenziale e la funzione di corrente. Si ponga

$$(1) \qquad x + iy = z \ , \ u - iv = w \ , \ \varphi + i\psi = f \ , \ w = e^{-i\omega},$$

convenendo che, per $z = 0$ sia $\omega = \infty$.

f, w . ω, sono funzioni di $z = x + iy$, legate fra loro dalle relazioni

$$(2) \qquad \frac{df}{dz} = w = e^{-i\omega}.$$

Posto, ancora

$$(3) \qquad q = e^{-\frac{2\pi H}{\nu}} \quad , \quad df = -\frac{\nu}{2\pi i} \frac{d\zeta}{\zeta},$$

(1) *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato.* Questi Rendiconti, seduta del 5 maggio 1912. In sostanza si sfrutta il fatto che la gravità g interviene solo nella equazione $V^2 + 2gy = \text{costante}$ — V designa il valore assoluto della velocità — che dev'essere soddisfatta sul pelo libero l. Poichè sopra l è $y = H + y_1$; y_1 denotando lo scostamento (positivo o negativo) di un generico punto di l dal livello medio H, la precedente condizione può scriversi $V^2 \left\{ 1 + \frac{2gy_1}{V^2} \right\} = \text{costante}$. Ma $|y_1| \leq \varepsilon$, e quindi $\frac{2g|y_1|}{V^2} \leq \frac{2g\varepsilon}{V^2}$; ora, per ipotesi, il secondo membro di questa ineguaglianza è trascurabile, lo è dunque anche il primo, e la condizione relativa al pelo libero diviene $V = \text{costante}$, cioè è indipendente da g, c. d. d.

(2) Cfr. Math. and Physical Papers, Cambridge, University Press. 1880, vol. I, pag. 314 e seg.

ν essendo una costante positiva legata a λ dalla relazione [cfr. la formula (4) della Nota precedente]

$$\lambda = \frac{\nu}{2\pi i}\int_0^{2\pi} e^{i\omega}\frac{d\zeta}{\zeta}, \tag{4}$$

si ha da (2)

$$z - z_0 = \frac{\nu}{2\pi i}\int_{\zeta}^{\zeta_0} e^{i\omega}\frac{d\zeta}{\zeta}. \tag{5}$$

Questa formula stabilisce la corrispondenza fra i punti ζ della corona circolare $q \leq |\zeta| \leq 1$, e i punti z del piano del moto. Si intende che l'integrazione del secondo membro si intende fatta lungo un cammino che non esce dall'accennata corona circolare.

Rammentiamo che per $\omega(\zeta)$ si è trovato [formula (9''), Nota citata] il seguente sviluppo

$$\omega(\zeta) = i\log\frac{(1-q\zeta)\left(1-\frac{q^3}{\zeta}\right)(1-q^5\zeta)\cdots}{\left(1-\frac{q}{\zeta}\right)(1-q^3\zeta)\left(1-\frac{q^5}{\zeta}\right)\cdots} + \tag{6}$$
$$+\frac{i}{2}\log\frac{\left(1-2\frac{q}{\zeta}\cos\sigma_0+\frac{q^2}{\zeta^2}\right)(1-2q^3\zeta\cos\sigma_0+q^6\zeta^2)\cdots}{(1-2q\zeta\cos\sigma_0+q^2\zeta^2)\left(1-2\frac{q^3}{\zeta}\cos\sigma_0+\frac{q^6}{\zeta^2}\right)\cdots},$$

dove $0 \leq \sigma_0 \leq \pi$. Giova tenere presente che alla circonferenza $|\zeta| = 1$ considerata una sol volta nel verso $-1, i, 1, \ldots$ a partire dal punto -1, corrisponde la parte del pelo libero l compresa tra le verticali $x = -\frac{\lambda}{2}$, $x = +\frac{\lambda}{2}$, e che alla circonferenza $|\zeta| = q$ fa riscontro la corrispondente porzione di fondo.

2. *Soluzione approssimata.* — Trascurando nella (6) le potenze di q superiori alla prima, si ottiene

$$\omega(\zeta) = -2iq\,\mathrm{sen}^2\frac{\sigma_0}{2}\cdot\zeta - i\log\frac{1-\frac{q}{\zeta}}{\sqrt{1-2\frac{q}{\zeta}\cos\sigma_0+\frac{q^2}{\zeta^2}}}. \tag{6'}$$

Questa espressione si mantiene regolare per $q < |\zeta| \leq 1$, finita sulla circonferenza $|\zeta| = q$ ad eccezione dei punti $\zeta = q$, $\zeta = qe^{i\sigma_0}$, $\zeta = qe^{-i\sigma_0}$ in cui diviene logaritmicamente infinita.

Equazione del pelo libero. — A punti del pelo libero corrispondono valori di ζ di modulo 1, posto perciò $\zeta = e^{i\sigma}$, dalla (6′) si ricava, con la cennata approssimazione:

$$e^{i\omega} = 1 + 4iq \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2} \operatorname{sen} \sigma . \tag{6''}$$

Se si nota inoltre che $\frac{d\zeta}{\zeta} = i\, d\sigma$, la (4) dà

$$\lambda = \nu , \tag{4'}$$

mentre la (5), dopo di avere separato la parte reale dalla immaginaria, ed eliminato fra le due relazioni risultanti il parametro σ, dà per equazione di l:

$$y - y_0 = \frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} . \tag{7}$$

Come si vede trattasi di una sinussoide.

La costante y_0 rappresenta manifestamente la *profondità media* del canale, che nel caso attuale è H (1).

La massima sopraelevazione dal livello medio è $\frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2}$ e corrisponde ai valori $x = k\lambda$ (k intero qualunque).

(1) Si osservi infatti che, la densità del liquido essendo 1, la portata H è definita da

$$H = \int_0^y u\, dy ,$$

l'integrazione andando estesa, lungo una generica verticale, dal fondo fino alla linea libera. Moltiplichiamo ambo i membri per dx ed integriamo fra 0 e λ. Poichè H è costante, nel primo membro si ottiene λH, e nel secondo l'integrale J di $u\, dx\, dy$ esteso alla parte di striscia S compresa tra le verticali $x = 0$, $x = \lambda$. Ciò posto, prendiamo in esame il rettangolo R avente per base la base stessa di S, e per altezza il livello medio y_0, e notiamo: *a*) che le porzioni di S esterne ad R sono entrambi congruenti a metà della parte di R esterna ad S; *b*) che, come risulta da (6″), colla nostra approssimazione è $u = 1$ sopra l; *c*) che la funzione $u(x, y)$ può quindi essere prolungata anche nella parte di R esterna ad S facendole assumere quivi i valori che le spettano nei punti di S esterni ad R. Dopo ciò è manifesto che l'integrale J coincide coll'integrale di $u\, dx\, dy$ esteso al rettangolo R. Potremo dunque scrivere

$$H\lambda = \int_0^{y_0} dy \int_0^{\lambda} u\, dx .$$

D'altra parte, avendo designato con ν la differenza costante $\varphi(x + \lambda, y) - \varphi(x, y)$, si ha

$$\nu = \int_0^{\lambda} u\, dx .$$

Ciò posto, per la precedente abbiamo $H\lambda = \nu y_0$; ma $\lambda = \nu$, dunque $H = y_0$; c. d. d.

Altezza delle traverse. — A punti del fondo del canale corrispondono valori di ζ di modulo q; posto perciò nella (6'), $\zeta = qe^{i\sigma}$, si ricava con la solita approssimazione

$$e^{i\omega} = i\sqrt{\frac{1-\cos\sigma}{\cos\sigma-\cos\sigma_0}};$$

avremo dunque sul fondo

$$dz = -\frac{\lambda i}{2\pi}\sqrt{\frac{1-\cos\sigma}{\cos\sigma-\cos\sigma_0}}\,d\sigma \quad (-\pi \leq \sigma \leq \pi).$$

Da questa scende che per $\pi > |\sigma| > \sigma_0$ (parte orizzontale del fondo) è $dy = 0$, mentre per $|\sigma| < \sigma_0$ (punti della traversa) è $dx = 0$, come era da attendersi. Dopo ciò, l'altezza comune delle traverse è manifestamente definita dalla espressione

$$h = \frac{\lambda}{2\pi}\int_{\sigma_0}^{0}\sqrt{\frac{1-\cos\sigma_0}{\cos\sigma-\cos\sigma_0}}\,d\sigma = \frac{\lambda}{2\pi}\left|\log\frac{\sqrt{1+\cos\sigma}-\sqrt{\cos\sigma-\cos\sigma_0}}{\sqrt{1+\cos\sigma}+\sqrt{\cos\sigma-\cos\sigma_0}}\right|_{\sigma_0}^{0}$$

$$= \frac{\lambda}{2\pi}\log\frac{1-\operatorname{sen}\frac{\sigma_0}{2}}{1+\operatorname{sen}\frac{\sigma_0}{2}}.$$

Da questa si ricava

$$\operatorname{sen}\frac{\sigma_0}{2} = -\frac{e^{\frac{\pi h}{\lambda}}-e^{-\frac{\pi h}{\lambda}}}{e^{\frac{\pi h}{\lambda}}+e^{-\frac{\pi h}{\lambda}}} = -\operatorname{tgh}\frac{\pi h}{\lambda}.$$

Per questa, e perchè $y_0 = H$, la equazione (7) del pelo libero assume la forma definitiva

$$(7') \qquad y = H + \frac{2\lambda}{\pi}e^{-\frac{2\pi H}{\lambda}}\operatorname{tgh}^2\frac{\pi h}{\lambda}\cos\frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Il pelo libero l è così caratterizzato in modo completo in funzione dei dati della questione H, λ, h.

Astrofisica. — *Variazioni nello spettro della Nova (18. 1912) Geminorum 2.* Nota di V. Fontana, presentata dal Socio A. Riccò.

Dal 21 marzo al 7 maggio potei eseguire al R. Osservatorio astrofisico di Catania 13 fotografie dello spettro della Nova ($\alpha = 6^h\,49^m\,12^s$; $\delta = +32°\,15',1$) servendomi di una *prismatic camera* attaccata all'equatoriale fotografico e costituita da un obiettivo *Petzval* di Zeiss e di un prisma di Schaer di 11 cm. di diametro (1). Per queste fotografie, che furono tutte da me fatte, sviluppate e misurate poi al macromicrometro, vennero adoperate lastre pancromatiche *Wratten*.

Riferisco nella presente Nota i risultati più importanti dello studio di insieme dei diversi spettri ottenuti, riservandomi di dare nelle Memorie degli Spettroscopisti Italiani i risultati particolareggiati dell'esame delle singole fotografie. Queste furono prese rispettivamente nei giorni indicati nella tabella che segue dove si dànno pure l'ora (in tempo siderale) del principio della posa, la durata di questa e alcune osservazioni relative alle fotografie.

Numero della lastra	Data	Principio della posa	Durata di posa	Osservazioni
1	marzo 21	$7^h\,34^m$	Da 1^m a 15^m	—
2	22	7 23	20^m ; 30^m	—
3	23	12 49	41^m	—
4	25	8 57	40^m	Un po' velata
5	26	9 58	51^m	Moltissimo velata
6	26	13 11	20^m	Molto velata
7	27	10 56	25^m	Un po' velata
8	28	11 49	28^m	—
9	aprile 2	10 30	38^m	—
10	12	11 8	1^h	—
11	15	10 54	$1^h\,25^m$	—
12	22	11 12	1^h	Velatissima
13	maggio 7	12 26	1^h	Cattiva

Tranne le due prime, eseguite soprattutto allo scopo di determinare la posa più conveniente da dare, tutte le altre furono ottenute spostando convenientemente il cannocchiale in modo da avere uno spettro alquanto largo,

(1) Cfr. Rendiconti della Reale Accad. dei Lincei, vol. XXI, 1° sem. 1912, pag. 533.

in cui spiccasse meglio il contrasto fra le righe oscure e le brillanti, specialmente là dove le righe si presentano molto deboli o fitte.

Siccome le fotografie furono fatte con *prismatic camera*, non c'è in esse spettro di riferimento. Quindi la determinazione delle lunghezze d'onda delle diverse righe venne fatta con procedimento grafico, adoperando per riferimento le principali righe dell'idrogeno facilmente riconoscibili. Per questo motivo le misure di lunghezze d'onda che si riporteranno in seguito sono da ritenersi approssimate. D'altronde riescirebbe molto difficile fare delle determinazioni accurate di lunghezze d'onda non solo per la piccola dispersione dello spettro, ma pure per la larghezza delle righe e spesso anche per la loro tenuità.

Date le grandi diversità dei tempi di posa, non è possibile fare uno studio attendibile della variazione d'intensità delle singole righe, benchè sulle lastre venisse pure fotografata la θ *Geminorum*, la quale avrebbe potuto servire in certo modo di guida per tale ricerca. Perciò mi sono limitato all'esame delle variazioni relative di splendore e di forma tra le diverse righe, facendo uso di tutte quante le fotografie per l'esame delle righe brillanti e riferendomi invece soltanto alle migliori per i particolari meno salienti.

***

Lo spettro di righe brillanti è costituito nei primi giorni essenzialmente dalle principali righe dell'idrogeno, dalla D_3 dell'elio e dalla K del calcio: quest'ultima già molto debole e presto svanita; quelle dell'idrogeno molto variabili di forma e di intensità. Esse vanno in generale dalla H_α fino alla H_ζ: solo nello spettro del 23 marzo appare anche la H_η, e in quello molto esteso del 25 si arriva fino alla H_ι.

La H_α si presenta assai debole nelle prime fotografie, poi va crescendo d'intensità in armonia con le variazioni nel color della stella che prima appariva di color arancione e poi di un rosso carico.

La H_β fu sempre sottile e ad orli ben definiti. Inferiore dapprima alla H_γ nello splendore, tenne per intensità il 2° posto fino al 26 marzo, quando divenne più lucente della stessa H_γ, mantenendosi tale ancora nella fotografia del 27 e più tardi in quella del 15 aprile. Tra queste due ultime date, l'intensità di H_β appare uguale a quella di H_γ, mentre poi nella lastra del 22 aprile la riga diventa quasi invisibile. Il 12 aprile sembra doppia, come se fosse attraversata nel mezzo da una debolissima riga d'assorbimento che a mala pena s'intravede.

La H_γ, molto brillante e larga talvolta il doppio della H_β, presenta notevoli fluttuazioni nella sua larghezza, fino a mostrarsi il 28 marzo poco più larga della H_β. Anch'essa fu sempre ad orli nitidi o appena sfumati. Il 28 marzo è sospettata doppia, e tale appare con sicurezza il 12 aprile; più tardi, il 15 aprile, sembra tripla.

La H_δ è tra le righe brillanti dell'idrogeno quella che presenta la più grande variabilità, pur occupando sempre il 3° posto fra esse, per quanto riguarda l'intensità. Molto larga e simile piuttosto ad una zona, si presenta fino al 26 marzo più intensa dalla parte del violetto, dove apparisce a orlo ben definito, e sfumata dalla parte del rosso. Già il 26 marzo sembra composta di più righe e così ancora il 28 marzo e il 2 aprile, ma in queste due ultime fotografie appare più intensa nella parte centrale anzichè dal violetto. Larga e ben definita agli orli il 12 aprile, compare invece sfumata verso il violetto e netta all'orlo rivolto al rosso il 15 dello stesso mese. Nelle lastre del 22 aprile e 7 maggio è debole ed uguale in splendore alla H_β.

La H_ε, che nei primi giorni ebbe associata la H del calcio scomparsa in seguito, è larga e debole, tanto da confondersi talvolta (26 marzo) con lo spettro continuo. Il 25 marzo sembra che sia doppia, il 2 aprile appare sottile e ben definita agli orli, il 12 e 15 aprile più larga e come sfocata. Cessa di essere visibile sulle lastre del 22 aprile e del 7 maggio.

Tra le righe brillanti ricordiamo inoltre la riga *b*, che si presenta solo il 25 marzo e il 2 aprile e la $\lambda = 501$ (la riga più brillante delle nebulose) che si trova su cinque lastre (21, 22, 25 marzo e 12, 15 aprile). Dubbia è la presenza della seconda riga delle nebulose, mentre appare spesso e ben marcata la $\lambda = 492$. Pure spesso si trova la $\lambda = 423$ del calcio. Particolarmente notevole risulta infine la riga brillante a $\lambda = 464$ formatasi ben distinta a cominciare dal 27 marzo come per contrazione di una larga zona dello spettro continuo che fin dai primi giorni appariva molto brillante in quella regione. Questa riga era già stata notata da Tikhoff su fotografie prese a Poulkovo il 17 marzo ed era apparsa anche molto intensa nello spettro della Nova Lacertae del 1911. Essa andò crescendo continuamente d'intensità, raggiungendo il 27 marzo lo splendore della H_δ e diventando il 7 maggio la più lucida di tutte quante le righe.

* * *

Le righe brillanti dell'idrogeno sono da principio accompagnate, dalla parte del violetto, da una riga oscura d'assorbimento, molto intensa e di larghezza paragonabile a quella delle righe brillanti. Anche queste righe d'assorbimento cambiarono spesso di forma e d'intensità, spostandosi pure rispetto alle relative righe brillanti.

La riga d'assorbimento di H_δ appare sottile e ben marcata il 23 marzo, larga e ad orli non ben definiti il 25; poi scompare salvo a ritornare visibile, ma dalla parte del rosso, nelle lastre del 2 e 15 aprile.

Quella di H_γ è meno larga e marcata della precedente e pur essa va man mano assottigliandosi così da scomparire nelle lastre del 26, 27 e 28 marzo, ricomparendo poi di nuovo debole e indecisa dalla parte del violetto

il 2 e 12 aprile e dalla parte del rosso il 15 dello stesso mese, ma in modo che sembra attraversare ancora da quella banda la riga brillante H_γ, la quale ha quindi l'apparenza di continuare ancora per un po', leggera e sfumata, oltre la riga d'assorbimento.

La riga d'assorbimento di H_δ è la più larga e raggiunge talvolta (25 marzo) una larghezza doppia di quella della H_γ. Scompare nelle lastre seguenti, nelle quali però la riga brillante H_δ appare multipla; ricompare larga e ben definita dalla parte del violetto il 12 aprile, mentre poi il 15 si presenta leggerissimamente accennata dalla parte del rosso.

Ben definita appare la riga d'assorbimento di H_ε e così pure quelle delle altre righe dell'idrogeno nella regione ultravioletta dello spettro.

Altre righe d'assorbimento che meritano speciale menzione sono le seguenti:

la $\lambda = 460$, ben distinta sulle lastre del 21, 23 e 25 marzo;
la $\lambda = 445$, visibile il 21 e 23 marzo, appena accennata in seguito, fino al 2 aprile, data in cui ricompare ancora più marcata che nei primi giorni e molto ben definita, conservandosi tale fino al 15 aprile;
la $\lambda = 419$ che compare nelle lastre del 21 e 23 marzo;
la $\lambda = 414$ leggera e larga, vista il 21 e 25 marzo.

Del resto, di righe d'assorbimento e brillanti fu sempre molto ricco lo spettro continuo, specialmente nei tratti $H_\beta - H_\gamma$ e $H_\gamma - H_\delta$, i quali apparivano spesso come costituiti da gruppi non ben definiti di righe oscure e brillanti alternate e variabili assai di forma e d'intensità.

Fisica. — *Bussola azimutale ad onde hertziane.* Nota di A. Tosi, presentata dal Socio Millosevich.

Allorchè le navi sono in vista di terra, determinano la loro posizione servendosi di punti della costa bene individuati, la cui posizione è esattamente notata sulla carta di navigazione. Di tali punti, che sono di giorno i più cospicui e di notte i fari, si prendono i rilevamenti mediante apposito goniometro detto circolo azimutale; si tracciano quindi sulla carta le conseguenti rette azimutali la cui intersezione dà il punto della nave.

La conoscenza esatta della posizione della nave è importantissima verso la costa, a distanze da essa che vanno, generalmente parlando, fino a 100 chilometri; giacchè la maggior parte delle insidie sono prossime alla terra, e la massima parte degli infortunî marittimi è dovuta alla inesatta conoscenza della posizione della nave che naviga in prossimità della costa, specie quando la nebbia renda impossibile l'uso di qualsiasi istrumento ottico.

L'ing. Bellini ed io abbiamo ideato un apparato, cui abbiamo dato il nome di *bussola azimutale ad onde hertziane*, che permette alla nave, servendosi delle stazioni radiotelegrafiche esistenti sulla costa, senza vederle, e quindi anche in tempo di nebbia la più folta, di determinare l'azimut di esse e di determinare quindi la propria posizione con la stessa esattezza con la quale la determinerebbe in tempo chiaro con l'ordinario circolo azimutale.

Detto apparato — il quale non è che una speciale applicazione della parte ricevente del ben noto sistema radiotelegrafico dirigibile Bellini-Tosi, quello che solo ha praticamente risolto il problema della indipendenza delle comunicazioni radiotelegrafiche — si basa su quanto sono per dire:

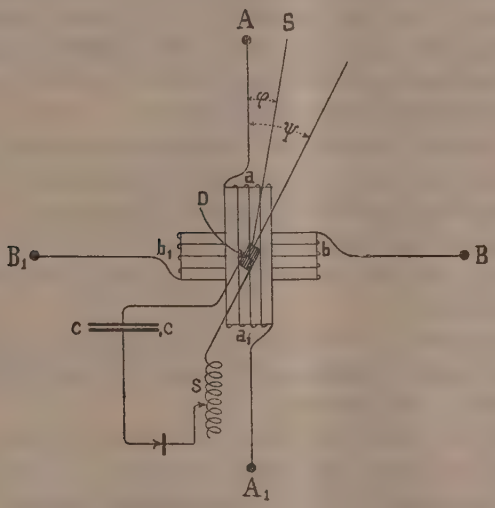


Fig. 1.

Sono noti da lungo tempo gli aerei radiotelegrafici dirigibili Brown-Blondel, formati da coppie di antenne verticali o inclinate, simmetriche rispetto alla verticale, riunite inferiormente da un conduttore senza alcuna comunicazione con la terra, ovvero formati da un conduttore chiuso avente una qualsiasi forma geometrica, interrotto da opportuna capacità, egualmente isolato da terra.

Tali aerei, che sono contenuti in un piano verticale, hanno la proprietà di essere influenzati al massimo grado dalle onde provenienti da stazioni radiotelegrafiche che giacciono nel piano dell'aereo, mentre è matematicamente nulla nell'aereo l'influenza di onde provenienti da direzione ad esso perpendicolare.

Ciò posto, rappresentino (fig. 1) AA_1 e BB_1 gli estremi inferiori, proiettati nel piano orizzontale, di due aerei di uno dei tipi precedentemente indicati, contenuti in due piani tra loro perpendicolari. Due bobine uguali,

perpendicolari tra loro, aa_1 e bb_1, sono convenientemente collegate ai detti estremi; nel centro di esse ne è disposta una terza mobile D, molto piccola, riunita ad ordinarî apparati di ricezione radiotelegrafica.

Se esiste una stazione trasmettente nel piano dell'aereo AA_1, questo diverrà sede di correnti oscillatorie indotte, mentre l'atro, BB_1, sarà completamente inerte. La bobina aa_1 sarà percorsa da corrente e genererà nel suo centro un campo magnetico perpendicolare al piano dell'avvolgimento. Quando la bobina mobile sarà disposta perpendicolarmente a tale campo, cioè parallela ad aa_1, essa risentirà l'effetto massimo del campo; e siccome la bobina mobile è unita agli apparati di ricezione, per tale posizione della bobina si avrà ricezione massima. Spostando la bobina mobile dalla posizione aa_1, l'intensità di ricezione diminuirà gradatamente, fino a diventare zero. Tale intensità seguirà la legge della sinusoide o del quadrato della sinusoide a seconda degli apparati di ricezione usati e del modo di unione delle bobine fisse agli aerei. Risultati eguali si ottengono considerando una stazione trasmettente che si trovi nel piano del l'aereo BB_1.

Nel caso generale, quando, cioè, la stazione trasmettente non è contenuta in alcuno dei due piani ove giacciono gli aerei, questi ultimi saranno eccitati contemporaneamente ed ogni bobina sarà percorsa da una corrente. Queste due correnti, così ottenute, genereranno al centro comune delle due bobine due campi magnetici perpendicolari, i quali si comporranno in un unico campo risultante.

È facile dimostrare che l'intensità di tale campo è indipendente dalla direzione della stazione trasmettente, mentre invece il campo è orientato perpendicolarmente a tale direzione.

Infatti, sia φ l'angolo che la direzione della stazione trasmettente S forma con l'asse DA preso come origine.

Le forze elettromotrici ε_A e ε_B, rispettivamente generate negli aerei dal campo elettromagnetico originato dalla stazione S, avranno i valori istantanei

$$\varepsilon_A = E e^{-\alpha t} \operatorname{sen} mt \cos \varphi$$
$$\varepsilon_B = E e^{-\alpha t} \operatorname{sen} mt \operatorname{sen} \varphi,$$

dove E rappresenta l'ampiezza massima della forza elettromotrice che sarebbe generata in uno dei due aerei se la stazione S fosse posta nel suo piano; α è il fattore di smorzamento ed m la pulsazione del campo elettromagnetico.

Queste forze elettromotrici genereranno negli aerei corrispondenti e nelle bobine comprese, correnti proporzionali. Queste correnti genereranno alla lor volta nella piccola bobina, che forma l'angolo ψ con l'asse DA, forze elettromotrici di cui i valori rispettivi saranno

$$\varepsilon'_{A\psi} = E' e^{-\alpha t} \cos mt \cos \varphi \cos \psi$$
$$\varepsilon'_{B\psi} = E' e^{-\alpha t} \cos mt \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \psi.$$

Queste forze elettromotrici, essendo in fase, si addizioneranno algebricamente, e, per conseguenza, la forza elettromotrice risutante nella bobina mobile avrà il valore

$$\varepsilon'_{\psi} = E' e^{-\alpha t} \cos mt \cos(\varphi - \psi)$$

e varierà sinusoidalmente in funzione dell'angolo ψ. Il valore massimo di ε' è ottenuto per $\psi = \varphi$, cioè quando il piano di avvolgimento della bobina mobile passa per la stazione trasmettente; e questo valore massimo è lo stesso di quello generato quando la stazione trasmettente si trova nel piano di uno degli aerei.

Da quanto precede è evidente che, quando la bobina mobile sarà orientata verso la stazione trasmettente, l'intensità di ricezione avrà un valore massimo; e reciprocamente quando l'intensità di ricezione sarà massima, la bobina mobile sarà disposta nella direzione della stazione trasmettitrice.

Abbiamo così una sistemazione composta di una parte aerea fissa e di un istrumento formato da due bobine fisse e da una mobile; sistemazione che permette di determinare la direzione da cui provengono le onde, ossia la direzione ove trovasi una ignota stazione trasmettente, rispetto ad uno dei due aerei fissi preso come origine, o rispetto ad entrambi. Conoscendo l'orientazione sulla terra dei piani contenenti gli aerei, si avrà l'azimut della stazione trasmettente.

In pratica le bobine fisse e la mobile sono bobine cilindriche, cioè avvolte attorno a cilindri retti nel senso perpendicolare alle basi; e la bobina mobile non è piccola, ma interna alle fisse e strettamente abbracciata da esse.

L'istrumento, che ha avuto il nome di *Bussola azimutale hertziana*, è stato applicato a bordo nel modo seguente:

I quattro estremi degli aerei sono posti sul ponte ai vertici di un quadrato della massima grandezza possibile, le cui diagonali formano un angolo di 45° col piano longitudinale della nave, sul quale si intersecano (fig. 2).

Abbiamo così due aerei dirigibili, eguali, perpendicolari tra loro, che possono essere costituiti ognuno o da una coppia di antenne, o da un conduttore formante una figura poligonale qualsiasi, simmetrica rispetto alla verticale passante per l'intersezione delle due diagonali del quadrato. Convenientemente collegate coi punti AB e CD sono le bobine fisse *ab* e *cd* della bussola, eguali e perpendicolari tra loro, mentre la bobina mobile *mm* è unita agli apparati di ricezione R. Quest'ultima porta un indice rigidamente fissato nel suo piano medio, che si sposta su un quadrante graduato avente lo zero sul piano longitudinale della nave verso la prora.

Il che significa che le direzioni delle stazioni che trasmettono saranno determinate in funzione del piano longitudinale della nave, ossia della rotta da essa seguìta.

Se si notano esattamente sulla carta di navigazione le posizioni delle stazioni radiotelegrafiche esistenti e quelle di altre semplici emettitrici di onde hertziane, una nave munita di *bussola azimutale hertziana* che navighi a portata di esse in piena nebbia, è come se si trovasse in vista di costa in tempo chiaro. Infatti essa, potendo, con la *bussola hertziana*, determinare le direzioni ove si trovano le invisibili stazioni emettenti onde hertziane,

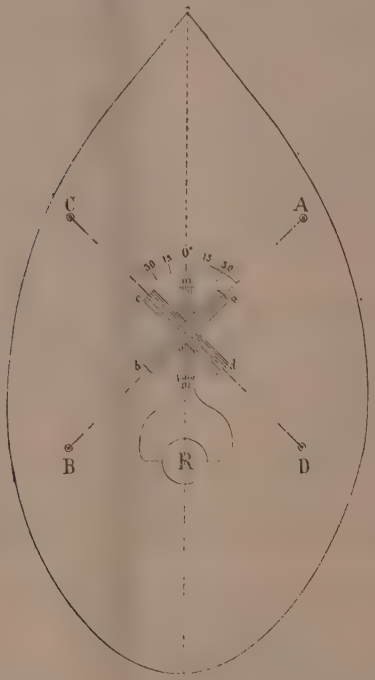


Fig. 2.

potrà tracciarne sulla carta di navigazione le rette azimutali, e, mediante la loro intersezione, fissare il suo punto esatto.

L'apparato di ricezione è telefonico, e si ha il massimo d'intensità al telefono allorchè la bobina mobile è rivolta verso la stazione trasmettente; quindi, per determinarne la direzione, basterà determinare il suono massimo al telefono e leggere sul quadrante la divisione corrispondente alla posizione della bobina che dà detto massimo. In pratica però il metodo più rigoroso è quello di notare sul quadrante le due posizioni della bobina a destra ed a sinistra del massimo, nelle quali il suono cessa bruscamente al telefono, e prendere la bisettrice dell'angolo formato dalle due posizioni suddette; si ha così l'approssimazione di 1°.

I vantaggi della *bussola hertziana* possono compendiarsi nei seguenti:

1) Certezza per le navi di conoscere la loro posizione esatta presso la costa, in tempo di nebbia.

2) Impossibilità di abbordo tra navi naviganti in tempo di nebbia, giacchè esse possono evitarsi rilevandosi reciprocamente ad ogni istante.

3) Rapidità di soccorrere navi pericolanti che chiedano aiuto mediante il telegrafo senza filo; giacchè, presone il rilevamento, si correrà sulla nave in pericolo guidati dai suoi segnali come da un punto visibile, e non si dovrà correre alla ricerca del punto determinato da grossolana e spesso errata latitudine e longitudine, quale è quello che viene segnalato in generale dalle navi in pericolo.

4) In tempo di guerra, spenti i fari, la navigazione costiera per il nemico sarà difficile. Sarà facile per le navi nazionali munite di *bussola hertziana*, se all'inizio delle ostilità verrano instituite stazioni mobili emettitrici di onde hertziane la cui posizione sia nota soltanto ai comandanti delle navi nazionali; da esse potendosi sempre conoscere, in tal modo, la propria esatta posizione.

Chimica. — *Solfati anidri.* Nota III di G. Calcagni, presentata dal Socio E. Paternò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Equilibri fra composti organometallici* (1). Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio R. Nasini.

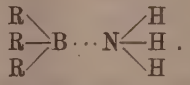
La teoria della valenza, quale viene tuttora più generalmente intesa, non è più sufficente alla comprensione di tutti i composti inorganici. Tale insufficienza si nota principalmente in composti appartenenti a due gruppi estremi della chimica inorganica: da un lato nei composti binari più semplici, fra metalli, dall'altro nei composti complessi.

Come è noto, nei composti complessi l'atomo metallico manifesta affinità ulteriori, anche quando ha sviluppato già il suo grado massimo di valenza. Nei composti puramente metallici s'incontrano numerosi casi di formole che non si adattano allo schema usato di valenze. Occorre riconoscere che in molti di questi composti, ricordo fra i più tipici KHg_{12} , $NaCd_5$, $CaZn_{10}$, gli atomi metallici manifestano nuove affinità, per lo meno oltre quelle che presentano nei composti binari più semplici.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico Superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

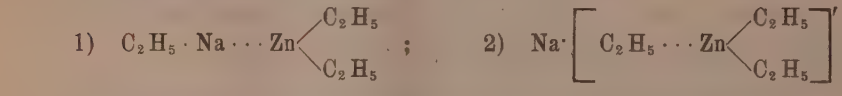
Può venire posta la questione: se, in alcuni casi, i fatti osservati nei due gruppi di composti possono convergere verso un'unica concezione; non si avrà in alcuni composti fra due metalli una manifestazione di quelle valenze che conducono ai composti doppi e complessi?

L'atomo metallico, anche allo stato neutro, può concorrere alla formazione di composti complessi: in quelli formati da alcuni metalli con l'ammoniaca, ad es. $Ca(NH_3)_6$; $Ba(NH_3)_4$ (1). Nei composti complessi più frequenti incontriamo sali in cui gli atomi di metallo manifestano le affinità residue con atomi non metallici: tali l'azoto, l'ossigeno, il solfo, gli alogeni ecc. Conosciamo altresì composti numerosi complessi che sussistono in virtù di tali affinità fra due atomi non metallici, come ad es. quelli dei boroalchili con l'ammoniaca (2),

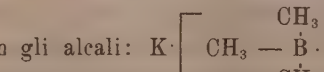


Non si conoscono però con sicurezza associazioni complesse dovute unicamente ad affinità residue manifestantesi fra due atomi metallici; questi composti sarebbero interessanti per la questione suesposta: essi ci indicherebbero le affinità residue esistenti fra due metalli che abbiano saturate le loro valenze principali, e potrebbero fornire un interessante confronto con le combinazioni fra i due allo stato metallico.

A quanto io sappia, l'unico accenno a l'esistenza di tal genere di composti si ha nel prodotto d'addizione che Wanklyn ha ottenuto fra sodio-etile e zinco-etile; $NaC_2H_5 . Zn(C_2H_5)_2$, composto cristallino fondente a 27° (3). Le formule che più probabilmente gli spettano sono:



Nel primo caso si potrebbe supporre che il sodio manifestasse con lo zinco alcune di quelle affinità presentate nel composto probabile $NaZn_{12}$. Nel secondo caso avremmo un etilzincato di sodio, analogo per struttura al sale $KZnCl_3$: l'esistenza di un anione complesso contenente aggruppamenti organometallici troverebbe una certa analogia nei composti che i boroalchili formano con gli alcali:



(4).

Da queste considerazioni sorgeva l'interesse ad estendere il caso che ho citato, scoperto da Wanklyn, ad altri composti metallorganici.

(1) O. Ruff u. E. Gutel Berichte *89*, 828 (1908).
(2) Frankland Jahrensbericht *1876*, pag. 469.
(3) Wanklyn Liebig's Annalen *108*, pag. .
(4) Frankland, loc. cit.

Pur sapendo di trovarmi dinanzi a derivati ben diversi da quelli alchilici, ho iniziato la ricerca con i metallo fenili — composti che si prestavano meglio per i loro caratteri — e fra essi mi sono limitato, per ora, ai più accessibili. Si poteva anche credere che la presenza del gruppo fenilico, capace in altri casi di affinità residue, potesse favorire la formazione di composti. Ho studiato il comportamento reciproco del mercurio-bifenile con lo stagno-tetrafenile e col bismuto-trifenile, non avendo osservato in sistema binario alcun composto in queste due coppie, mi sono rivolto anche a derivati metalloidici che mostrano, in genere, più facilmente valenze ulteriori e ho studiato la trifenilstibina con lo stagno-tetrafenile ed il mercuriofenile. Infine, volendo porre a confronto due derivati contenenti entrambi un elemento a valenga inferiore alla massima, ho cimentato la trifenilarsina con il trifenilbismuto.

Nella Nota presente citerò le ricerche compiute su tali coppie in sistema binario, applicando l'analisi termica. In tutti i casi studiati non ebbi accenno all'esistenza di composti doppi. Credetti interessante insistere su tal comportamento negativo perchè si manifesta di carattere generale per questi composti fenilici.

Per quanto dal solo comportamento in sistema binario non si possa escludere la possibilità di composti in solventi, è certo che i composti che ho trattati si mostrano reciprocamente assai inerti: si noti ad es. che i sali aloidi d'antimonio si associano facilmente con gl'idrocarburi aromatici, formano i composti $3\,SbCl_3 \cdot 2\,C_6H_6$; $SbCl_3 \cdot C_6H_5 - CH_3$; il trifenilantimonio si mostra inerte con i varî metallo-fenili. D'altra parte, le stibine triariliche si associano al cloruro mercurico, si hanno composti $Sb(C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot HgCl_2$, la trifenilstilina non si combina con il mercuriofenile.

I metallo fenili hanno un'attività a reagire fortemente diminuita, rispetto agli alchilici; è anche noto che la trifenilstilina come l'arsina, non si combina con gli joduri alcoolici. Probabilmente tale inerzia, estesa ai metalloderivati, è dovuta al fatto che le valenze cosidette residuali vengano trattenute più o meno tenacemente, dai gruppi fenilici formando come dei composti complessi interni.

Parte sperimentale.

I composti che ho adoperati vennero preparati da me dai cloruri anidri a mezzo del reattivo di Grignard. Il $Hg(C_6H_5)_2$ venne purificato dal benzolo, così pure lo $Sn(C_6H_5)_4$; il $Bi(C_6H_5)_3$ dall'etere; l'$Sb(C_6H_5)_3$ dall'etere di petrolio e così la $As(C_6H_5)_3$. I composti rispondevano in tutti i loro caratteri a quelli descritti dai vari autori.

Le temperature vennero determinate a mezzo di una termopila di tre elementi argento-costantana, quando erano superiori ai 100°; per quelle inferiori con una termopila di sei elementi rame-costantana. I fili delle termo-

pile erano del diametro di 0,2 — 0,1 mm. Il galvanometro usato era della ditta Siemens-Halske. La graduazione della termopila venne compiuta per mezzo dei punti di ebollizione delle varie sostanze usate per questi scopi. Le analisi termiche vennero eseguite su 5 grammi di sostanza. Le fusioni vennero compiute in atmosfera di idrogeno o di anidride carbonica.

I punti di fusione degli organometallici adoperati, stabiliti dalle curve di raffreddamento, sono i seguenti:

$Bi(C_6H_5)_3$: 76° ; $Sb(C_6H_5)_3$: 49°.8 ; $Sn(C_6H_5)_4$: 223°
$Hg(C_6H_5)_2$: 121°.8 ; $As(C_6H_5)_3$: 59°.

I) Sistema $Bi(C_6H_5)_3$ — $Hg(C_6H_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$Bi(C_6H_5)_3$ 100	76°	—	—
85.2	72.8	63.5°	10″
72.4	66.6	63.6	80
66.2	64.5	64.5	180
61.3	72.4	63.6	160
50.8	83	63.4	120
39.6	92.4	62.8	100
30.4	101	62,6	60
21.9	106.4	62,6	20
14.1	111.5	?	—
7.7	116.2	—	—
0	121.8	—	—

II) Sistema $Sb(C_6H_5)_3$ — $Hg(C_6H_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$Sb(C_6H_5)_3$ 100	49°.8	—	—
91.8	45.6	40.6°	40′
80.2	41 8	41.5	200
70.1	61	40.4	140
60.2	68.5	41	140
50.2	86.2	39.8	60
40.3	95.8	40	30
30.2	102.5	39.6	10
20.1	110	?	—
10.1	116.7	—	—
0	121.8		

III) Sistema $Sn(C_6H_5)_4$ — $Hg(C_6H_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$Hg(C_6H_5)_2$ 100	121.8°	—	—
98.4	117.8	117.8	240″
91.6	134	112 6	230
82 8	156.8	114.6	180
64.4	180.5	114	170
44.6	199	112,6	170
35	209.5	110	60
23.2	214.2	108	40
17.6	216	?	—
11.8	218.8	—	—
0	223	—	—

IV) Sistema $Sb(C_6H_5)_3$ — $Sn(C_6H_5)_4$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$Sn(C_6H_5)_4$ 100	223	—	—
90	221	?	—
80	218.4	47.8°	10″
70	210.6	46.2	30
60	204	46 4	50
50	194	46.2	70
40	186	47.8	120
25	162	47.5	140
10	122.8	49.2	220
6	95.8	49.8	260
0	49.8	—	—

Non ho potuto finora completare il sistema $Bi(C_6H_5)_3$ — $As(C_6H_5)_3$. Fra 100 Mol. di arsina e 40 di bismutofenile non presenta però alcun composto e manifesta un caso semplice di isomorfismo con lacuna di miscibilità.

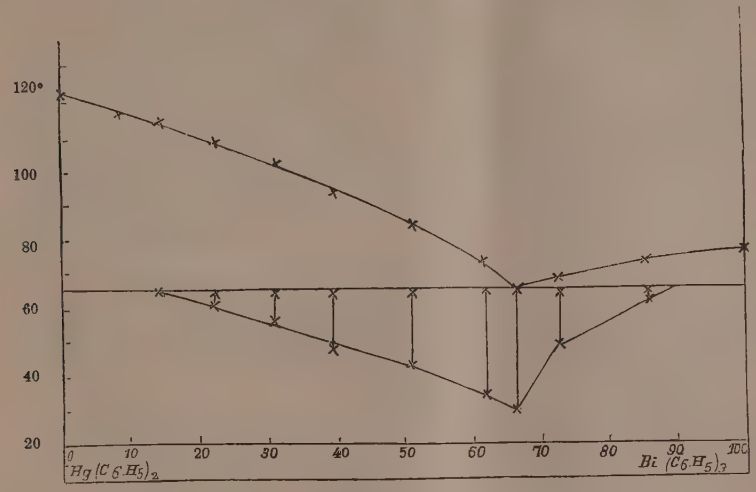


Fig. 1.

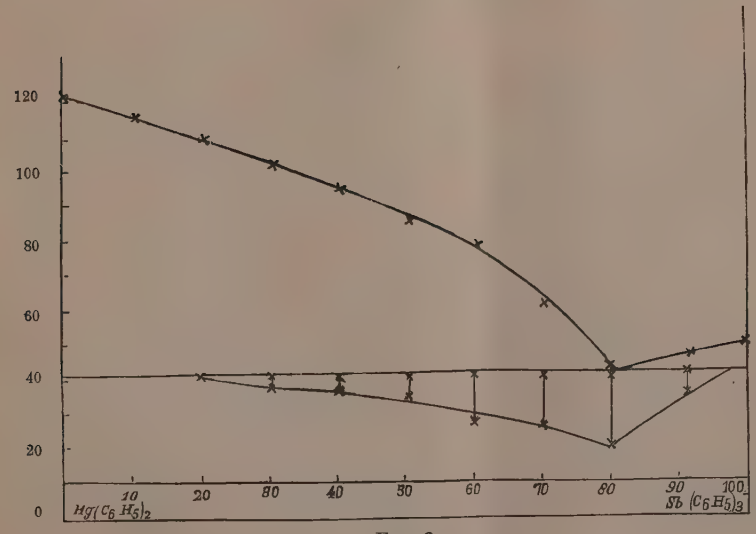


Fig. 2.

In questi sistemi si nota in generale che l'arresto eutectico si presenta a temperature decrescenti a grado che i punti del sistema s'allontanano dall'eutectico stesso. Va tenuto conto però che si tratta di sostanze a velocità

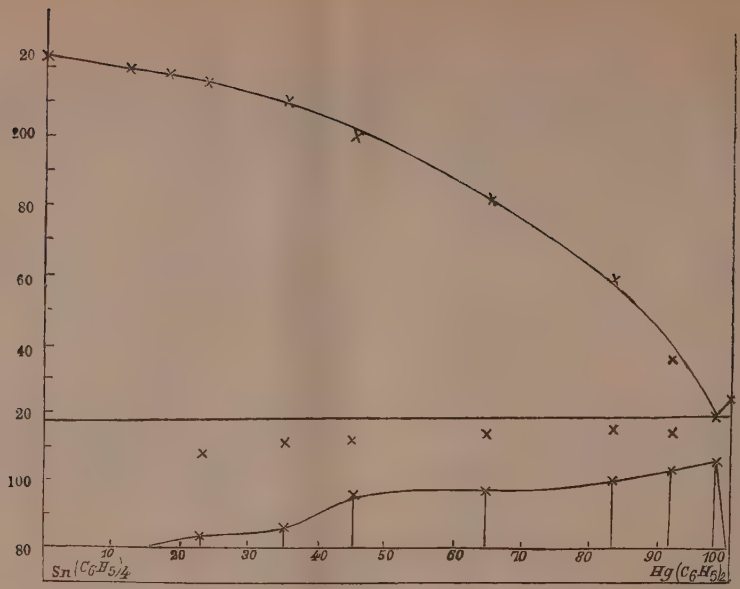

20
200
80
60
40
20
100
80
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Sn(C6H5)4
Hg(C6H6)2

FIG. 3.

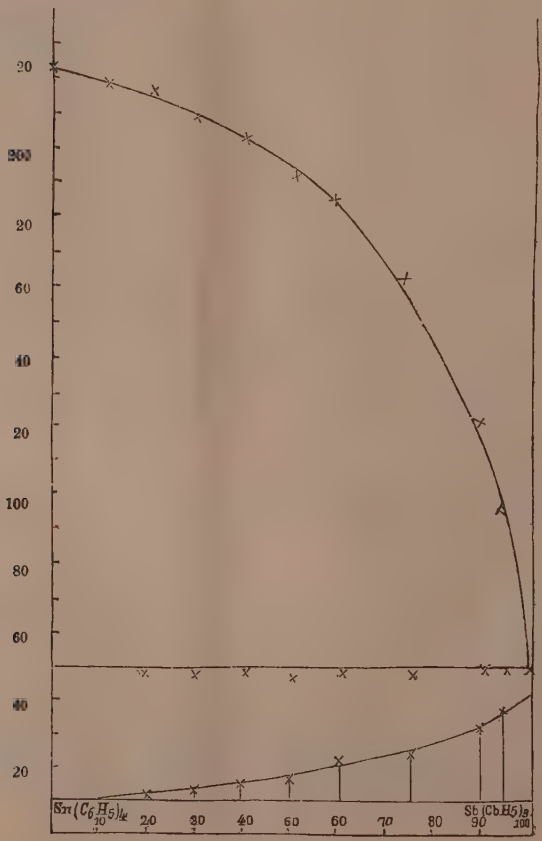

20
100
80
60
40
20
100
80
60
40
20
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Sn(C6H5)4
Sb(C6H5)3

FIG. 4.

di cristallizzazione piuttosto piccola e che presentano facilmente fenomeni di sopraraffreddamento. Si nota anche che gli arresti eutectici scompaiono per un tratto più o meno notevole, verso le concentrazioni estreme. È probabile che si tratti di anomalie simili a quelle osservate in vari sistemi di sostanze organiche (1), per quanto non si possa escludere, in proporzioni minori, la presenza di casi di soluzioni solide.

Concludendo i sistemi binari: $Bi(C_6H_5)_3$ - $Hg(C_6H_5)_2$; $Sn(C_6H_5)_4$ - $Hg(C_6H_5)_2$; $Sb(C_6H_5)_3$ - $Hg(C_6H_5)_2$; $Sn(C_6H_5)_4$ - $Sb(C_6H_5)_3$, non presentano all'analisi termica alcun composto. Probabilmente i composti organometallici fenilici debbono venir considerati come composti complessi interni.

Mi propongo di completare queste ricerche estendendomi ad altri casi e anche ai metalloalchili.

Chimica. — *Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene* (2). Nota di E. Oliveri-Mandalà, presentata dal Socio E. Paternò.

Dall'azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acenaftene si ottiene un solo derivato monosolfonico. Nè col variare della temperatura, nè della quantità di acido solforico si riesce ad introdurre nel nucleo dell'acenaftene più di un solfossile; a differenza dell'antracene, del fenantrene, del fluorene, i quali forniscono non solo monoderivati isomeri, ma acidi polisolfonici a seconda le condizioni di esperienza.

Gr. 50 di acenaftene si riscaldano a b. m. con la stessa quantità di acido solforico puro e concentrato per 2 ore ed indi in bagno ad olio alla temperatura di 115-120° per circa mezz'ora. Si sospende il riscaldamento quando una piccola porzione, trattata con acqua, non dà più precipitato. Terminata la reazione, durante la quale si svolge un poco di anidride solforosa, si versa il liquido denso e di un colore bleu-verdastro, in 300 cc. di acqua, si filtra per separare un poco di acenaftene rimasto inalterato, e si neutralizza poi con una soluzione concentrata di idrato potassico. Precipita in questo modo il sale potassico dell'acido acenaften-solfonico, poco solubile in acqua. Dalle acque madri per concentrazione si ottengono ancora notevoli quantità di sale. L'acido solforico, nemmeno per lunga ebollizione, decompone le soluzioni acquose del sale. Per ottenere l'acido libero si tratta il sale potassico con cloruro di bario, ed il sale di bario così ottenuto si decompone a caldo con la quantità necessaria di acido solforico. Separato il solfato di bario, si evapora il liquido colorato in bruno a b. m. fino a secchezza. Rimane un olio il quale per raffreddamento o stando per qualche

(1) F. Olivari, Rend. Soc. chim. Italiana *1911*, pag. 90.

(2) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.

tempo in essiccatore nel vuoto, solidifica. Per purificarlo si secca su lastra porosa e si estrae con molto benzolo, il quale, per raffreddamento, lascia depositare dei fini aghi bianchi. L'acido non ha un punto di fusione ben netto. Cristallizzato diverse volte dal benzolo fonde verso 87-89°, ma comincia già a rammollirsi a 80°. Esso è solubile in acqua, alcool, etere acetico, poco solubile nell'etere, nel benzolo e nell'etere di petrolio. Riscaldato sulla lamina di platino sviluppa anidride solforosa e lascia un grande residuo spugnoso di carbone.

L'acido seccato su acido solforico nel vuoto assorbe poi all'aria costantemente due molecole di acqua, che perde di nuovo facilmente nel vuoto.

gr. 0,1849 di sostanza seccata all'aria hanno perduto nel vuoto dopo 2 giorni gr. 0,0235 di acqua ;

gr. 0,1857 di sostanza seccata nel vuoto ha acquistato all'aria dopo 24 ore circa, gr. 0,0243 di acqua ;

gr. 0,1565 di sostanza seccata all'aria fornirono gr. 0,3048 di CO_2 e gr. 0,0761 di H_2O.

Calcolato per $C_{12}H_{10}SO_3 . 2H_2O$		Trovato	
C %	53,33	53,02	
H %	5,18	5,40	
H_2O %	13,33	12,71	13,08

Sale potassico $C_{12}H_9SO_3K$.

Precipita neutralizzando con idrato potassico una soluzione acquosa concentrata dell'acido. Per l'analisi si cristallizza diverse volte dall'acqua con carbone animale. Non contiene acqua di cristallizzazione, ma trattiene tenacemente un po' di acqua che perde lentamente per lungo riscaldamento in stufa a 130-140°.

gr. 0,2288 fornirono gr. 0,070 di K_2SO_4.

Calcolato per $C_{12}H_9SO_3K$		Trovato
K %	14,33	13,72

Sale di Bario $(C_{12}H_9SO_3)_2 Ba + {}^1/_2 H_2O$.

Si ottiene per doppia decomposizione a caldo del sale potassico con cloruro di bario. Cristallizza da molta acqua in fini aghi lucenti.

gr. 0,2363 di sostanza seccata all'aria perdettero a 140° gr. 0,0035 di H_2O;
gr. 0,2505 » diedero gr. 0,093 di $BaSO_4$;
gr. 0,2101 » » gr. 0,0779 »

In 100 parti:

Calcolato per $(C_{12}H_9SO_3)_2 Ba + {}^1/_2 H_2O$		Trovato	
Ba	22,38	21,82	21,83
H_2O	1,47	1,48	

Etere metilico $C_{12}H_9SO_3 . CH_3$.

Gr. 2 di acenaften-solfonato potassico ben secco si riscaldarono a fuoco libero con gr. 8 di solfato di metile fino a che il sale passò in soluzione; il che richiese circa un quarto d'ora. Dopo completo raffreddamento si versò il prodotto della reazione in acqua e si fece bollire per decomporre l'eccesso di solfato di metile. L'etere metilico che dapprima si separa, sotto forma di un olio denso colorato in bruno, durante il riscaldamento solidifica. Il rendimento è quantitativo. Cristallizzato un paio di volte dall'alcool con aggiunta di carbone animale forma dei fini aghi lunghi, i quali fondono a 122-123°. Esso è poco solubile a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile nel benzolo e nell'etere di petrolio. All'analisi ha dato cattivi risultati; per quanta cura si sia avuta nel cristallizzarlo fino a punto di fusione costante. È strano che nella letteratura trovasi che anche altri eteri degli acidi fenantren-solfonici (1) hanno dato all'analisi una bassa percentuale in carbonio, dello stesso ordine di quella ottenuta da me.

gr. 0,1316 di sostanza bruciato con cromata di piombo fornirono gr. 0,249 di CO_2 e gr. 0,0606 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{12}SO_3$		Trovato
C	62,90	60,93
H	4,83	5,10

Etere etilico $C_{12}H_9SO_3 . C_2H_5$.

È stato preparato come l'etere metilico. Quando il sale è passato in soluzione, si diluisce con acqua e si fa bollire; dopo raffreddamento l'etere si rapprende alle volte in una massa cristallina, più spesso si separa sotto forma di olio. Si decanta allora il liquido soprastante, si lava diverse volte l'etere con acqua, si scioglie a caldo in alcool e si aggiunge alla soluzione mantenuta calda dell'acqua fino a che il liquido diventa opalescente. In questo modo per lento raffreddamento delle soluzioni, l'etere si separa in cristalli bianchi. È molto solubile in etere, benzolo e cloroformio, poco in solfuro di carbonio, quasi insolubile a freddo nell'etere di petrolio.

Cristallizzato dall'alcool con carbone animale forma duri aghi prismatici che fondono a 87-88°. Per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica dà il corrispondente chinone.

gr. 0,2150 di sostanza diedero gr. 0,5005 di CO_2 e gr. 0,1068 di H_2O.

In cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}SO_3$		Trovato
C	64,12	63,50
H	5,34	5,52

(1) Werner, Annalen, 321, 269 e 353, 1902.

Per determinare la posizione del solfossile nel nucleo dell'acenaftene si tentò di sostituire il radicale solfonico col carbossile nell'intento di ottenere un acido acenaften-carbonico, dal quale per ossidazione con bicromato sodico in soluzione acetica, si sarebbe dovuto ottenere l'acido 1,25, naftalintricarbonico (1, 4, 8 di Graebe) (1)

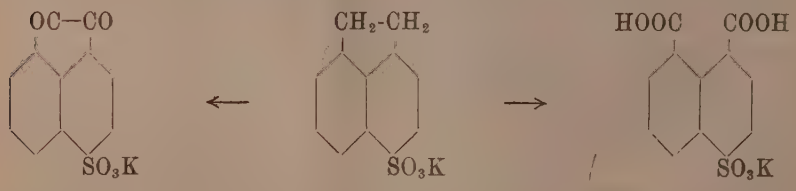
qualora il solfossile, come gli altri sostituenti, fosse entrato nel posto para rispetto ai 2 gruppi metilenici. Distillando però a secco un miscuglio di acenaften-solfonato potassico e ferrocianuro di potassio, per quanto si siano variate le condizioni di esperienza, si ottenne (risultato imprevisto) costantemente l'acenaftilene. Infatti, distillato a vapor d'acqua, e cristallizzato dall'alcool, il prodotto si presentava in squamette soffici, lucenti, colorate in giallo, fusibili a 90° (l'acenaftilene fonde a 92-93°).

Per identificare l'acenaftilene, ne ho preparato il dibromuro, sciogliendo gr. 1 di sostanza in etere ed aggiungendo una soluzione eterea di bromo (gr. 1). Il residuo dell'evaporazione dell'etere si fece cristallizzare dall'alcool metilico, il quale col riposo abbandonò dei cristalli duri raggruppati a mammelloni, che fondono a 121°.

gr. 0,1135 di sostanza diedero gr. 0,1353 di Ag Ar (Carius).

	Calcolato per $C_{12}H_8Br_2$	Trovato
Br %	51,28	50,80

Dopo questo insuccesso si tentò di ossidare direttamente l'acenaften-chinon-solfonato potassico con bicromato potassico in soluzione acetica. Si ottenne in questo modo il chinone e l'acido naftalico sostituito corrispondente

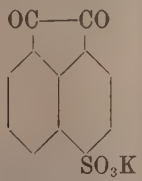


dal quale per fusione con idrato potassico si pervenne all'acido 5-ossi-naftalico, identico a quello preparato dal Graebe per fusione con potassa del-

(1) Annalen, 327, 87, 1903.

l'acido 5-bromo-naftalico (1), stabilendosi per questa via la posizione del solfossile.

5-Acenaften-chinon-solfonato potassico

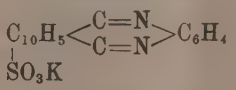


Ad una soluzione calda di gr. 20 di acenaften-solfonato potassico sciolto in 75 cc. di acido acetico glaciale si aggiunge gradatamente ed agitando una soluzione calda di gr. 20 di acido cromico in 75 cc. di acido acetico. Il liquido si riscalda fortemente, fino ad entrare in ebollizione appena aggiunte le ultime porzioni di acido cromico. Terminata la reazione si riscalda ancora per un po' di tempo a ricadere. Dopo completo raffreddamento del liquido si depositano dei cristalli rosso-aranciati, i quali vengono separati alla pompa e lavati con alcool abbondantemente fino a che il liquido filtrato passa quasi incolore. Il prodotto così ottenuto è mescolato a piccole quantità di un sale dell'acido naftal-solfonico, formatosi per ulteriore ossidazione del chinone e che si allontana trattando la massa cristallina con una soluzione diluita di carbonato sodico all'ebollizione. Il residuo insolubile, che costituisce l'acenaften-chinone solfonato potassico, si cristallizza dall'acqua. Il sale trattiene tenacemente dell'acqua che perde solo per lungo riscaldamento in stufa a 140°.

gr. 0,0654 bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,1145 di CO_2 e gr. 0,0101 di H_2O.

Calcolato per $C_{12}H_5O_5SK$		Trovato
C %	48,00	47,75
H %	1,66	1,71

Chinossalina



Gr. 2 di acenaften-chinon solfonato potassico e gr. 1 di orto-fenilendiammina sospesi in poco acido acetico vengono riscaldati all'ebollizione.

(1) Loc. cit.

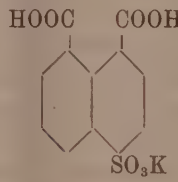
Il sale potassico, poco solubile, a misura che reagisce passa in soluzione, mentre che il liquido diventa sempre più rosso-bruno.

Dopo mezz'ora circa di riscaldamento si filtra, e si diluisce con acqua il filtrato. Precipita così la chinossalina in fiocchi rosso amorfi di difficile purificazione. Si ottiene una chinossalina pura per l'analisi, aggiungendo alcool alla soluzione acetica. Essa forma una polvere giallo-rossastro che esposta all'aria ed alla luce imbrunisce.

gr. 0,2310 diedero cc. 7,19 a N a 17° e 754 mm.

Calcolato per $C_{18}H_9O_3N_2SK$		Trovato
N %	7,52	7,20

5-naftal solfonato potassico



Gr. 25 di acenaften-solfonato potassico vengono sciolti in 250 cc. di acido acetico glaciale a caldo. Alla soluzione mantenuta alla temperatura di 70-80° si aggiungono gradatamente gr. 120 di bicromato potassico secco a pezzi e poi si fa bollire per circa un'ora a bagno d'olio. Per raffreddamento si ottiene un ammasso di cristalli, ai quali si aggiunge ancora dell'acido acetico per facilitare la filtrazione del liquido formante uno sciroppo verdastro molto denso. Per separare il chinon dall'acido si fa bollire per qualche ora il prodotto con una soluzione di carbonato potassico al 10 per cento. Il chinon-solfonato potassico è quasi insolubile e rimane indisciolto. Dal liquido filtrato, che contiene il sale tripotassico, per acidificazione con acido solfonico diluito, precipita il sale potassico dell'acido naftal-solfonico che si raccoglie e si lava con poca acqua. Esso forma dei piccoli cristalli lievemente colorati, che riscaldati a 140° si trasformano nell'anidride corrispondente, la quale a differenza del sale dell'acido è insolubile nell'acqua a freddo. Per la purificazione del sale conviene quindi adoperare l'anidride, cristallizzandola un paio di volte dall'acqua, trattenendo essa sempre un poco di solfato potassico. Per decomposizione del sale di Ba con H_2SO_4 non si riesce ad ottenere l'acido libero con punto di fusione costante e puro per l'analisi.

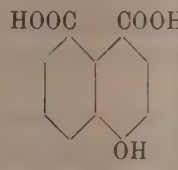
Il sale seccato a 130° ha dato all'analisi:

gr. 0,1256 di sostanza bruciati con cromato di piombo fornirono gr. 0,2081 di CO_2 e gr. 0,0225 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{10}H_5<^{SO_3K}_{CO}>^{CO}O=C_{12}H_5O_5SK$		Trovato
C	45,57	45,22
H	1,58	2,00

Acido 5-ossinaftalico



Il sale potassico dell'acido naftal-solfonico si mescola intimamente in un crogiuolo di nikel con un peso quadruplo di idrato potassico in polvere, si inumidisce con un po' di acqua e si riscalda gradatamente sino a 200°. La massa rigonfia colorandosi in verde-scuro. Bisogna aver cura di aumentare gradatamente la temperatura per evitare che, a causa del forte spumeggiamento, la sostanza trabocchi dal crogiuolo. Indi si mantiene per un po' di tempo alla temperatura di 240-250°. Dopo completo raffreddamento si scioglie la massa solidificatasi in molta acqua, si filtra, e si acidifica il filtrato con acido solforico diluito. Secondo la durata del riscaldamento e della quantità di acqua aggiunta, per acidificazione, precipita alle volte, dal liquido ancora caldo, l'acido ossinaftalico e dalle acque madri un acido, che, cristallizzato dall'acqua con carbone animale fonde a 148° e contiene il 61 % di carbonio. A questo acido non può adattarsi nessuna formula empirica e pertanto non è stato ulteriormente studiato. Probabilmente esso sarà identico ad un acido ottenuto dal Graebe per fusione con potassa dell'acido 5-bromo-naftalico. Anche in quel caso per acidificazione del prodotto di fusione precipitava dapprima l'acido 5-ossinaftalico e poi un acido fondente a temperatura più bassa, che il Graebe non descrive. In alcuni casi, forse per la maggiore quantità formatasi, precipita dapprima l'acido fondente a 148°, e dalle acque madri lentamente l'acido 5-ossinaftalico. Se la soluzione acquosa è molto concentrata, i due acidi precipitano insieme e ne riesce difficile la separazione.

L'acido 5-ossinaftalico seccato alla stufa a 120° si trasforma nell'anidride corrispondente, la quale cristallizzata dall'alcool fonde a 256-257°.

Da gr. 0,1015 si ottennero gr. 0,2727 di CO_2 e gr. 0,0401 di H_2O.

Calcolato per $C_{10}H_5<^{OH}_{CO}>^{CO}O=C_{12}H_6O_4$		Trovato
C %	67,28	66,92
H %	4,15	4,40

Chimica. — *Il sistema ternario Sb + As + I* [1]. Nota I di E. Quercigh, presentata dal Corrispondente A. Piutti.

In un mio precedente lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni, e da questi comunicato nell'adunanza ordinaria del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti tenutasi il 26 marzo 1911 [2], ho dimostrato che i pretesi pentaioduri di arsenico e di antimonio accettati e descritti come composti definiti, ottenibili per fusione diretta degli elementi, in molti trattati di chimica inorganica anche tra i più reputati, quali quelli del Dammer [3], del Moissan [4], dell'Abegg [5] e del Gmelin-Kraut [6] (nei due ultimi con riserva), sono al contrario costituiti da semplici miscugli meccanici di iodio e dei corrispondenti triioduri. La ragione dell'errore in cui incorsero gli sperimentatori che considerarono questi pentaioduri come realmente esistenti ed ottenibili nel modo suddetto, va ricercata nel fatto che le concentrazioni delle miscele eutettiche fra i rispettivi triioduri e l'iodio non sono molto diverse da quelle dei pentaioduri stessi: per cui, tanto nella fusione quanto nella solidificazione di miscugli corrispondenti a questi ultimi, ciò che termometricamente si osserva con maggiore evidenza, e ciò che anzi a quel tempo fu preso solamente in considerazione, è l'arresto alla temperatura eutettica; perciò questa fu scambiata e determinata come temperatura di cambiamento di stato di composti puri ed unici, e come tale è riportata anche nelle Tabelle del Landolt [7].

Siccome questi pentaioduri erano stati ottenuti unicamente per fusione, l'analisi termica è il metodo più adatto per decidere se l'arresto di temperatura si debba attribuire a qualcuno e a quale dei seguenti equilibrî invarianti che verosimilmente si prevedono in base alle teorie delle fasi, alla temperatura d'arresto suddetta:

1) MI_5 crist. $\rightleftarrows$ MI_5 liq.
2) MI_5 crist. $\rightleftarrows$ MI_3 crist. $+ I_2$ liq.
3) MI_3 crist. $+ I_2$ crist. $\rightleftarrows$ MI_3 liq. $+ I_2$ liq.

e con tale metodo giunsi alle conclusioni esposte in principio.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Napoli.

[2] Atti del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti, LXX 2° (1911) 667 (adunanza ordinaria 26 marzo).

[3] Handbuch d. anorg. Chemie, II, 1°, 178 e 211.

[4] *Traité de chimie minérale*, I, 830; e II 33.

[5] Handbuch d. anorg. Chemie, III, 3°, 537 e 617.

[6] Handbuch d. anorg. Chemie, III, 2°, 765 e 506.

[7] Landolt's Tabellen, 3 Aufl., 269.

In seguito, ho ritenuto interessante estendere lo studio incominciato a tutto il sistema ternario As + Sb + I, sia per riguardo alla natura stessa dei componenti, sia per la complessità dei fenomeni che in questo sistema si presentano, come ebbi ad accertare con alcune esperienze preliminari.

La recente comunicazione dei diagrammi di fusione di alcuni sistemi binarî, fatta otto mesi dopo la mia all'Accademia delle Scienze di Amsterdam — e cioè nella seduta del 25 novembre 1911 — da H. T. Doornbosch ([1]), della quale ora vengo a conoscenza per mezzo del Zentralblatt ([2]), contiene fra gli altri sistemi, quelli da me studiati in precedenza: così che, mentre colle sue conferma in tal modo i risultati delle mie esperienze, mi fa ritenere opportuna la comunicazione delle ricerche da me eseguite sul sistema ternario Sb + As + I, del quale fu sino ad ora investigata completamente l'area $AsI_3 + + SbI_3 + I$ a cui si riferisce la presente Nota.

L'analisi termica delle miscele appartenenti a quest'area di concentrazioni fu eseguita con un termometro a mercurio, e le temperature furono corrette pel filo sporgente.

Gli elementi puri, provenienti in parte da Kahlbaum ed in parte da Erba, vennero pesati e mescolati accuratamente, allo scopo di evitare perdite per sublimazione, quando non si partì direttamente dai trijoduri appositamente preparati.

Si evitò di far passare una corrente gassosa protettrice nella provetta delle fusioni, perchè le alterazioni che l'ossidazione può portare alla concentrazione e composizione delle miscele contenutevi quando essa sia ben chiusa col tappo portante il termometro, sono di gran lunga inferiori a quelle che si potrebbero avere per la perdita di vapori di iodio trascinati da una corrente gassosa protettrice, e nelle presenti ricerche sono addirittura trascurabili.

La quantità di sostanza che in generale servì all'esperienza fu di 8-10 grammi circa.

1) *Sistemi binarii* $AsI_3 + I$ e $SbI_3 + I$.

I risultati che su tali sistemi binarî ho già pubblicato (loc. cit.) sono riassunti nelle tabelle 1ª e 2ª e permettono la costruzione dei diagrammi binarî che nella fig. 1 hanno per base rispettivamente il lato $AsI_2 — I$ e $SbI_2 — I$ del triangolo di concentrazioni studiate.

In entrambi i casi i due componenti sono miscibili in tutti i rapporti allo stato fuso, e sono completamente non miscibili allo stato cristallino. Non formano composti, ma semplici miscele, fra le quali l'eutettica ha nel

([1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk en Natk Afd *20* (1911), 516. (Seduta 25 novembre).

([2]) Chemisches Zentralblatt, 1912, I, 1088.

primo caso la concentrazione di 15 % atomici di As e cristallizza a 71°.5; nel secondo, quella di 12.5 % di Sb e cristallizza a 80°. Il punto di fusione dato da B. E. Sloan (1) per AsI_5 è di 70°; quello derminato da I. H. Pendleton (2) per SbI_5 è 78°-79°.

Le ricerche di H. T. Doornbosch (loc. cit.) stabilirono queste temperature rispettivamente a 73°.5 e ad 80° ed alle concentrazioni di 15 % As e 11.8 % Sb.

2) *Sistema pseudobinario* $SbI_3 + AsI_3$.

I triioduri d'antimonio e d'arsenico formano tra loro una serie continua di cristalli misti. I dati della tabella 3ª, e meglio il diagramma binario che nella fig. 1 ha per base il lato $SbI_3 — AsI_3$ del triangolo, mostrano che questo sistema appartiene al tipo III di Roozeboom (3), presenta cioè un minimo nelle curve di equilibrio tra fase liquida e fase cristallina. Tale minimo in questo caso si trova a circa 17.5 % atomici di As, 75 di I e 7.5 di Sb: cioè a 70 % molecolari di AsI_3 e 30 di SbI_3 (secondo Doornbosch, al 69 % AsI_3).

Il colore di tali soluzioni solide è aranciato bruno; l'aspetto vitreo e resinoso; sono fragili, ed ossidabili all'aria umida.

Fino alla temperatura ordinaria non subiscono alcuna trasformazione osservabile termicamente.

3) *Miscele ternarie.*

Furono studiate le miscele situate sulle sette sezioni del triangolo delle concentrazioni, che partendo dal vertice corrispondente allo iodio giungono alle concentrazioni 5; 10; 12,5; 15; 17.5; 20 e 22.5 di arsenico lungo la linea che è luogo delle concentrazioni 75 % di iodio.

Esse non presentano, durante la cristallizzazione, arresti di temperatura, ma solo dei rallentamenti nella velocità di raffreddamento più o meno evidenti ma concordanti sufficientemente per le stesse concentrazioni a parità di condizioni sperimentali.

Le sovrafusioni si verificano raramente; le miscele ricche in AsI_3 presentano il più delle volte tale fenomeno, a cui si rimedia facilmente colla semina di cristallini.

La tabella 4ª contiene riassunti i risultati delle mie esperienze e la fig. 1 rappresenta coi punti segnati sul triangolo $AsI_3 — SbI_3 — I$ le concentrazioni sperimentate.

(1) Chem. News 46 (1882) 194.
(2) Chem. News 48 (1883) 97.
(3) Zeitschr. phys. Chemie 30 (1899) 385.

Per dare un'idea chiara delle superficie di cristallizzazione primaria, in esso sono tracciate le isoterme che a questa si riferiscono, ricavate dai dati ottenuti.

Il campo risulta così evidentemente diviso dalle tre linee di minimo che dai punti eutectici E ed E_1 dei sistemi $AsI_3 + I$ e $SbI_3 + I$, e dal punto di minimo M_1 del sistema $SbI_3 + AsI_3$, vanno alla concentrazione di minimo ternaria M corrispondente a circa 85 % I, 6 Sb e 9 As, in tre aree

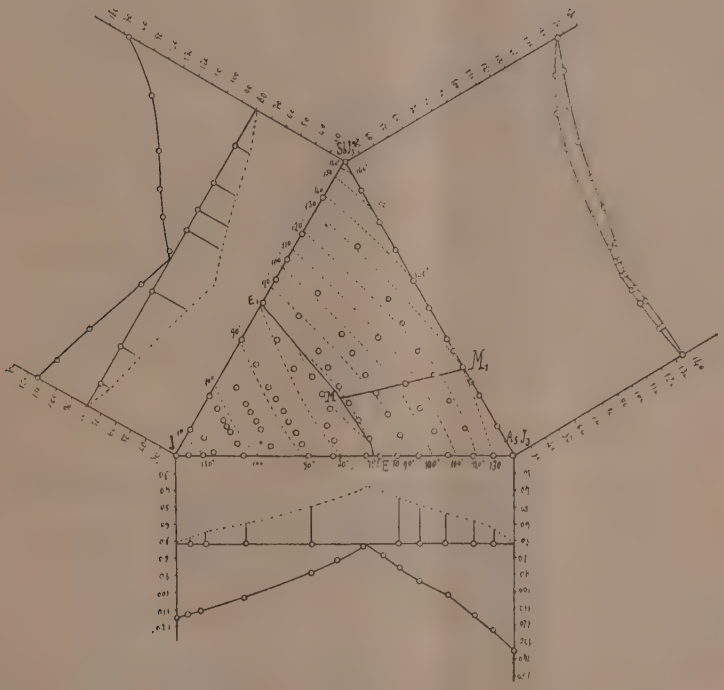


Fig. 1.

di concentrazioni a cui corrispondono tre diverse superficie di cristallizzazione primaria.

Nell'area E_1-I-E-M-E_1 si ha la cristallizzazione primaria dell'iodio, durante la quale la concentrazione della massa fusa si sposta nella direzione delle rette che partendo dal vertice I passano per i punti corrispondenti alle concentrazioni iniziali, finchè non abbia raggiunto una concentrazione limite espressa dai punti d'incontro di tali rette colle linee di minimo E_1 M ed E M in cui incomincia la cristallizzazione secondaria delle soluzioni solide $AsI_3 + SbI_3$ che prosegue fino a completa eliminazione della fase liquida.

Nell'area M_1 - AsI_3 - E - M - M_1 la cristallizzazione s'inizia col depositarsi delle soluzioni solide AsI_3 + SbI_3 aventi concentrazioni in AsI_3 più forti di quelle delle masse fuse con cui stanno in equilibrio; al contrario, nell'area M_1 - M - E_1 - SbI_3 - M_1 cristallizzano quelle più ricche in SbI_3 e lungo le linee di minimo M_1 M si depositano le soluzioni solide aventi concentrazioni identiche a quelle delle fasi liquide corrispondenti.

La superficie di cristallizzazione secondaria, che, come appare dall'esame delle tabelle, è sufficientemente determinata, non fu rappresentata nella figura per non diminuirne la chiarezza, ma si costruisce facilmente. Va notato che per quanto riguarda il campo AsI_3 - E - M - E_1 - SbI_3 essa è un pò più bassa di quanto prevede la teoria per il caso di perfetto equilibrio tra fase solida e fase liquida durante la cristallizzazione.

Ciò verosimilmente dipende dalla mancanza, in questo caso, di tale equilibrio perfetto durante il processo che, come con facilità si può dimostrare teoricamente, causa tale abbassamento della cristallizzazione secondaria spostando anormalmente la concentrazione della fase liquida.

Tutte queste miscele non presentano alcun punto di trasformazione o smistamento, fino a temperatura ordinaria. Il loro colore è giallo aranciato, tanto più bruno quanto maggiore è la quantità di iodio in esse contenuto; sono fragili, all'aria pèrdono superficialmente l'iodio non combinato, e poi si ossidano, specialmente in presenza dell'umidità.

Da quanto precede si conclude:

1°) I pretesi pentaioduri d'arsenico e d'antimonio di Sloan e Pendleton sono, al contrario, miscele di iodio coi rispettivi trioduri.

2°) L'AsI_3 e l'SbI_3 formano fra loro una serie ininterrotta di cristalli misti, con un minimo a circa 30 % di SbI_3.

3°) La presenza dell'iodio non disturba la solubilità allo stato solido, di questi due triioduri.

4°) La superficie di cristallizzazione delle soluzioni solide a concentrazione in SbI_3, superiore a quelle della massa fusa con cui sono in equilibrio, è molto più estesa dell'altra.

TABELLA I.

Sistema $As I_3 + I$.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	As	I			
1	0 —	100 —	114°.5	—	—
2	1 —	99 —	113 —	70°.5	32″
3	2 —	98 —	110. 5	71 —	73
4	5 —	95 —	104. 5	71. 5	123
5	10 —	90 —	89. 5	71. 5	186
6	12 —	88 —	82 —	72 —	(2)?
7	14 —	86 —	76. 5	71. 5	(2)?
8	16'66	83.4	86. 5	71. 5	266
9	18 —	82 —	94. 5	72 —	208
10	20 —	80 —	102 —	71. 5	166
11	22 —	78 —	115 —	71. 5	140
12	23. 5	76.5	123 —	71 —	89
13	25 —	75 —	135. 5	—	—

TABELLA II.

Sistema $Sb I_3 + I$.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	Sb	I			
1	0 —	100 —	114°.5	—	—
2	2 —	98 —	109 —	79. 5	48″
3	5 —	95 —	102. 5	80 —	149
4	10 —	90 —	88 —	80 —	380
5	13 —	87 —	83. 5	80 —	(2)?
6	15 —	85 —	94. 5	79. 5	402
7	16.66	83.84	106 —	80 —	339
8	19 —	81 —	119. 5	80 —	258
9	22 —	78 —	137 —	80 —	170
10	25 —	75 —	165 —	—	—

(1) Le durate degli arresti eutectici sono sempre riferite ad una massa di 20 grammi.

(2) A queste concentrazioni è impossibile distinguere nettamente la durata della cristallizzazione eutectica da quella della cristallizzazione totale, poichè l'inizio e la fine della cristallizzazione sono troppo vicini. Dalle durate totali si deduce però in modo sicuro che il massimo dell'arresto deve corrispondere alla concentrazione di circa 15 As.

Tabella III.

Sistema pseudobinario $SbI_3 + AsI_3$.

Numero	Concentrazioni atomiche per cento			Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Ampiezza dell'intervallo di cristallizzazione in gradi
	As	Sb	I			
1	0	25 —	75 —	165°	—	—
2	2. 5	22. 5	75 —	157 —	150°	7 —
3	5 —	20 —	75 —	147. 5	140 —	7. 5
4	7. 5	17. 5	75 —	143 —	136 —	7 —
5	10 —	15 —	75 —	141 —	134 —	7 —
6	12. 5	12. 5	75 —	140 —	133 —	7 —
7	15 —	10 —	75 —	135 —	130 —	6 —
8	16.25	8.75	75 —	132 —	128 —	6 —
9	17. 5	7. 5	75 —	130 —	128 —	4 —
10	18.75	6.25	75 —	131 —	128 —	2 —
11	20 —	5 —	75 —	132 —	129 —	3 —
12	22. 5	2. 5	75 —	133. 5	130 —	3. 5
13	25 —	0	75 —	135. 5	—	—

Tabella IV.

Miscele ternarie.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
			Sezione I.		
1	5 —	20 —	75 —	147°.5	140°
2	4. 5	18 —	77. 5	133 —	78
3	3. 5	14 —	82. 5	105 —	74
4	3 —	12 —	85 —	89 —	73
5	2. 5	10 —	87. 5	80 —	74
6	2 —	8 —	90 —	89. 5	74
7	1. 5	6 —	92. 5	96. 5	74
			Sezione II.		
8	10	15 —	75 —	141°	134°
9	9	13. 5	77. 5	129 —	73
10	7	10. 5	82. 5	100 —	71
11	6	9 —	85 —	81 —	69
12	5	7. 5	87. 5	79. 5	70
13	4	6 —	90 —	88. 5	71
14	3	4. 5	92. 5	96 —	70
15	2	3 —	95 —	103 —	71
			Sezione III.		
16	12. 5	12. 5	75 —	140°	133°
17	11.25	11.25	77. 5	124 —	68
18	10 —	10 —	80 —	109. 5	67
19	8.75	8.75	82. 5	95 —	68
20	7. 5	7. 5	85 —	71 —	67
21	6.75	6.75	86. 5	70 —	68
22	5 —	5 —	90 —	88 —	68
23	3.75	3 75	92. 5	95 —	68
24	2. 5	2. 5	95 —	103 —	69
25	1.25	1.25	97. 5	108 —	70

Segue: TABELLA IV.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
			Sezione IV.		
26	15 —	10 —	75 —	138°	132°
27	13. 5	9 —	77 5	121. 5	68
28	10. 5	7 —	82 5	90 —	67
29	9 —	6 —	85 —	68. 5	66
30	8 —	5. 5	86 5	70. 5	66
31	6 —	4 —	90 —	88. 5	67
32	4. 5	3 —	92 5	95. 5	66
33	3 —	2 —	95 —	103. 5	67
			Sezione V.		
34	17. 5	7. 5	75 —	130°	128°
35	15.75	6.75	77. 5	116 —	69
36	14 —	6 —	80 —	102 —	68
37	12.25	5.25	82. 5	87 —	69
38	10. 5	4. 5	85 —	69 —	67
39	8. 5	4 —	86. 5	71 —	68
40	7 —	3 —	90 —	88 —	69
41	5.25	2.25	92. 5	95. 5	69
			Sezione VI.		
42	20	5 —	75 —	131°	128°
43	18	4. 5	77. 5	117 —	69
44	16	4 —	80 —	102 —	67
45	14	3. 5	82. 5	87 —	69
46	12	3 —	85 —	69 —	67
47	10	2. 5	87. 5	79 —	68
48	8	2 —	90 —	88 —	69
49	4	1 —	95 —	103 —	69
			Sezione VII.		
50	22. 5	2. 5	75 —	132°.5	130°
51	20.25	2.25	77. 5	119. 5	70
52	18 —	2 —	80 —	103 —	69
53	17.75	1.75	82. 5	88. 5	70
54	13. 5	1.50	85 —	70 —	70
55	11.25	1.25	87. 5	79. 5	68
56	9 —	1 —	90 —	88. 5	70
57	6.75	0.75	92. 5	96 —	70
58	2.25	0 25	97. 5	109 —	71

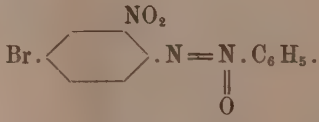
Chimica.— *Sulla costituzione di un bromonitroazossibenzolo* (1). Nota di Bruno Valori, presentata dal Socio A. Angeli.

Le presenti ricerche, che ho eseguite per invito del prof. Angeli, hanno avuto per scopo di verificare una supposizione fatta nel precedente lavoro (2) e perciò anche di portare una nuova conferma alla regola ivi formulata e che riguarda la struttura dei prodotti di sostituzione, che si ottengono dagli azossicomposti aromatici.

Come si è veduto, facendo reagire l'acido nitrico sull'α-parabromoazossibenzolo:

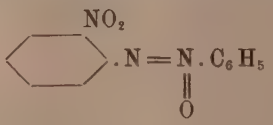
$$Br.C_6H_4.N=N(\rightarrow O).C_6H_5$$

si perviene facilmente ad un mononitroderivato che fonde a 99°, e conformemente a quanto risulta dalle precedenti ricerche, era da aspettarsi che il gruppo nitrico fosse entrato nello stesso residuo aromatico già sostituito dal bromo; e siccome nei casi finora studiati, le posizioni preferite sono le para e le orto rispetto all'azogruppo, ed essendo la prima già occupata dall'alogeno, ne consegue che la formula più probabile per il nuovo derivato doveva essere la seguente:



Che il residuo nitrico si trovi in posizione orto rispetto all'azogruppo, ho potuto dimostrarlo in due modi:

1° Bromurando l'α-ortonitroazossibenzolo di Zinin:



ho ottenuto l'identico prodotto che fonde a 99°.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico farmaceutico del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

2° Riducendo il composto primitivo, sono pervenuto al bromofenilaznitrosobenzolo:

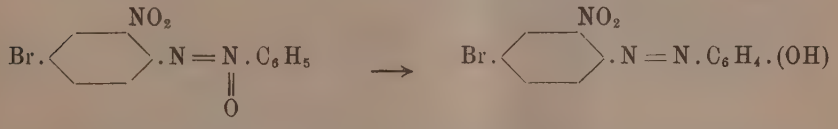
$$Br.C_6H_4(N_2O).C_6H_5$$

e successivamente al bromofenilazimidobenzolo:

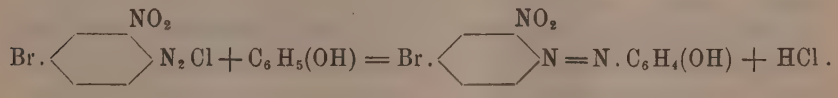
$$Br.C_6H_4(N_3).C_6H_5.$$

Queste reazioni sono caratteristiche, come è noto, per i nitroazossicomposti aromatici orto-sostituiti, ma non permettono ancora di stabilire in quale dei due anelli aromatici sia entrato il residuo nitrico.

Per risolvere questa seconda parte del problema, sono ricorso alla trasposizione di Wallach; riscaldando infatti il bromonitrocomposto primitivo con acido solforico concentrato, sono pervenuto facilmente all'ossiazoderivato isomero; e che esso si sia realmente formato in seguito a migrazione dell'atomo di ossigeno secondo lo schema:



risulta provato dal fatto che mi è stato possibile ottenere l'identico composto, facendo reagire il cloruro di *o*-nitro-*p*-bromofenildiazonio sopra il fenolo ordinario:



L'esperienza ha quindi pienamente confermato quanto la teoria aveva fatto prevedere.

Parte Sperimentale.

1. *Bromurazione dell'ortonitroazossibenzolo di Zinin.* — Gr. 1.5 del composto ed 1 di bromo, in presenza di limatura di ferro, vengono tenuti a 120°, in tubo chiuso, per un'ora e mezzo. Si lava il derivato con acqua e bisolfito sodico, e, ripreso con alcool, si bolle con nero animale. Il prodotto cristallizza poi da etere di petrolio, a basso punto di ebullizione, in lunghi aghi gialli, che fondono a 99°.

Gr. 0,0621 di sostanza dettero cc. 7 di N a 13° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$.
N	13.17	13.05

Questa sostanza, anche per l'identità di tutte le sue proprietà fisiche, è identica col prodotto già noto, ottenuto per azione dell'acido nitrico sul parabromoazossibenzolo.

2. *Riduzione del bromonitroazossibenzolo, p°. f°. 99°, con solfidrato di ammonio.* — A gr. 4 del prodotto, disciolti in alcool a caldo, ho aggiunto 20 cc. di solfidrato di ammonio, ogni cc. del quale corrispondeva a 0,056 di idrogeno solforato. Ho bollito a ricadere, per circa mezz'ora, il liquido, il cui colore è passato subito dal giallo chiaro al rosso intenso. Da esso, filtrato a caldo per separarne lo zolfo, si separa, per raffreddamento, una mescolanza cristallina di due composti, in gran parte costituita da un prodotto che, purificato con ripetute cristallizzazioni da alcool, si presenta in prismetti gialli, che fondono a 145°.

Gr. 0,1548 del prodotto dettero cc. 18.8 di N a 9° e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr$.
N	14.57	14.49

L'altro composto che, essendo assai solubile in alcool, si è avuto specialmente concentrando molto le primitive acque madri alcooliche, non è possibile separarlo completamente, usando gli abituali solventi, dal prodotto che fonde a 145° (bromofenilaznitrosobenzolo). Ho approfittato allora del fatto che quest'ultimo, sottoposto in soluzione eterea a corrente di acido cloridrico gassoso, non fornisce il suo cloridrato, mentre invece, nelle stesse condizioni, lo dà il primo prodotto. La sua soluzione eterea, saturata con acido cloridrico secco, dette una polvere cristallina rosso-cinabro che, lavata con etere e ripresa con acqua e carbonato sodico, fornì il prodotto. Cristallizzato da alcool, si presenta in prismetti rossi, molto solubili in alcool, benzolo, poco in ligroina a basso punto di ebullizione, che fondono a 114°.

Lo scarsissimo rendimento non mi ha consentito uno studio completo di questo composto, alla cui formula competono probabilmente due idrogeni in più che non al bromofenilaznitrosobenzolo.

Gr. 0,1530 del prodotto dettero cc. 18.6 di N a 12° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2OBr$.
N	14.47	14.39

Un'altra determinazione di N ha confermato il resultato già ottenuto.

Gr. 0,1271 di sostanza dettero cc. 15.7 di N a 14° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_3OBr$.
N	14.50	14.39

3. *Riduzione del bromofenilaznitrosobenzolo a bromofenilazimidobenzolo.* — Una certa quantità del prodotto è stata bollita a ricadere per mezz'ora con acido cloridrico e stagno. Il liquido, da prima colorato in giallo, diviene a poco a poco quasi incoloro. Il prodotto, dopo che si è lavato con acqua, disciolto in alcool e trattato con nero animale, cristallizza in aghetti bianchissimi, molto solubili in alcool a caldo e pochissimo a freddo, che fondono a 115°.

Gr. 0,1342 di sostanza dettero cc. 17 di N a 14°.5 e 767 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$.
N	15.18	15.33

A tale prodotto si perviene anche impiegando un riducente meno energico. Infatti, una piccola quantità di bromofenilaznitrosobenzolo, disciolta in alcool e bollita per un'ora con poche gocce di soluzione concentrata di potassa, dà un prodotto che, sciolto in alcool e bollito con nero animale, cristallizza in aghetti bianchi che fondono pure a 115°.

Gr. 0,1450 di sostanza dettero cc. 19.1 di N a 16° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$.
N	15.35	15.33

La mescolanza dei due prodotti così ottenuti fonde alla stessa temperatura: essi sono perciò identici.

4. *Trasposizione di Wallach: azione dell'acido solforico sopra il bromonitroazossibenzolo, p°. f°. 99° (bromonitroossiazobenzolo).*

Disciolti gr. 0.5 del prodotto in cc. 3.2 di acido solforico concentrato, viene scaldata a bagnomaria, per un'ora, la soluzione il cui colore passa ad un rosso sempre più intenso. Versato allora in acqua, il prodotto che si separa viene raccolto su filtro a pompa e lavato ancora con molta acqua. Seccato e sciolto quindi il composto in benzolo e bollito con nero animale,

cristallizzano piccoli aghi rossi di bromonitroossiazobenzolo, che fondono a 176°.

Gr. 0,1603 di sostanza dettero cc. 17.5 a 13° e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.19	13.05

5. *Sintesi del bromonitroossiazobenzolo dalla bromonitroanilina.* — Sciolti a caldo in acido acetico gr. 2.16 di (2) nitro-(4)bromoanilina (ottenuta per azione del bromo sull'ortonitroanilina), vengono trattati con acido cloridrico fumante. Raffreddo la soluzione, tenendola in ghiaccio ed aggiungo, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di gr. 0,7 di nitrito sodico, tenendo ancora a 0° per un quarto d'ora. Versato il liquido in una soluzione di 1 gr. di fenolo in acido acetico ed acqua, tenuta anch'essa a 0°, aggiungo dopo dieci minuti acetato sodico in eccesso. Dopo qualche tempo venne raccolto il derivato che, lavato con molta acqua, cristallizzai da benzolo. Piccoli cristalli rossi che fondono a 176°.

Gr. 0,1558 di sostanza dettero cc. 17.3 di N a 13° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.17	13.05

Il composto, mescolato con quello ottenuto per azione dell'acido solforico sul bromonitroazossibenzolo, fonde ancora alla stessa temperatura: i due prodotti sono quindi identici.

Chimica. — *I solfoantimoniti ramosi* (1). Nota di N. Parravano e P. de Cesaris, presentata dal Socio E. Paternò.

In un lavoro comunicato precedentemente a questa Accademia (2) abbiamo descritto il diagramma di fusione del sistema Sb_2S_3 - SnS, ed abbiamo accennato alle ricerche da noi eseguite sul sistema Sb_2S_3 - Ag_2S le quali, come quelle recentemente rese note da Jaeger, confermano i risultati già ottenuti da Pélabon.

Descriviamo in questa Nota il diagramma di stato del sistema Sb_2S_3 - Cu_2S.

In natura esistono la calcostibite, $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ e lo stilotipo il cui costituente principale è l'ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ (3). Ram-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Questi Rend. V [5] *21* 1° sem. 585.

(3) Groth-Chemi. Kryst.-Zweiter Teil, pag. 760 (1908).

melsberg (1) ha preparato due composti $3Cu_2S . Sb_2S_3$ e $6Cu_2S . Sb_2S_3$, e Sommerland (2) ne ha ottenuti tre: $Cu_2S . Sb_2S_3$, $Cu_2S . 2Sb_2S_3$, $3Cu_2S . Sb_2S_3$.

Pélabon (3) ha studiato il comportamento termico di alcune miscele di Cu_2S e Sb_2S_3. Egli ha trovato che il punto di fusione di Sb_2S_3 viene abbassato dall'aggiunta di Cu_2S, finchè un miscuglio con l'11 % di Cu_2S solidifica eutetticamente a 498°.

Sui miscugli con quantità maggiori di Cu_2S Pélabon non dice altro che essi presentano facilmente fenomeni di soprafusione nel solidificare, e che il miscuglio di composizione $Sb_2S_3 . \frac{3}{2} Cu_2S$ ha una sola temperatura di solidificazione a 570°.

Per le esperienze abbiamo adoperato prodotti puri di Kahlbaum. Il solfuro ramoso conteneva un po' più di zolfo di quel che corrisponde alla formola Cu_2S: questo zolfo in eccesso lo abbiamo eliminato fondendo il solfuro e mantenendolo fuso per una mezz'ora in corrente di azoto.

Il solfuro di antimonio conteneva 71.29 % di Sb e fondeva a 545°. Il solfuro ramoso dopo fusione conteneva 79.3 di Cu e fondeva a 1115°. Friedrich (4), che ha determinato le temperature di fusione dei miscugli di Cu e S nelle vicinanze immediate di Cu_2S, ha trovato per un solfuro con 79,3 di Cu 1122° come punto di fusione.

Le esperienze sono state fatte in atmosfera di azoto.

La composizione dei miscugli da 100 a 50 % di Cu_2S è stata stabilita con l'analisi. Dei miscugli con meno del 50 % di Cu_2S, i quali fondono a temperature relativamente basse, si è fatta l'analisi solo di alcuni, perchè si è trovato che le composizioni stabilite analiticamente per essi non differiscono mai più di 0,4 - 0,5 % da quelle che si calcolano dalle quantità dei solfuri fuse assieme.

La separazione dell'antimonio dal rame è stata fatta secondo Plato (5) attaccando il miscuglio dei solfuri con H_2SO_4 conc. e distillando l'antimonio in corrente di acido cloridico e anidride carbonica. Il rame è stato dosato elettroliticamente, e l'antimonio è stato stabilito per differenza.

Questo metodo di separazione dell'antimonio per distillazione è comodo e dà buoni risultati, come abbiamo potuto stabilire con esperienze di controllo; solo la distillazione deve durare più a lungo di quel che dice l'autore.

I dati analitici riportati sono la media di almeno due analisi concordanti.

(1) Pogg. Ann. *52* 226.
(2) Zeit. Anorg. Ch. *18* 429 (1898).
(3) C. R. *140* 1389 (1905).
(4) Metall. *5* 50 (1908).
(5) Zeit. Anorg. Ch. *68* 26 (1910).

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze.

N° d'ordine	Composizione in °/₀ in peso di Cu_2S		Temperature iniziali di solidificazione	Temperature eutettiche			Tempi di arresto eutettico in secondi		
	Stabilita analicamente	Calcolata		I	II	III	I	II	III
1	Cu_2S		1115°						
2	89,06	—	989	558°	—	—	60″	—	—
3	83,52	—	923	572	—	—	120	—	—
4	74,98	—	810	580	—	—	180	—	—
5	66,42	—	714	590	—	—	255	—	—
6	—	60,00	—	610	—	—	285	—	—
7	58,62	—	610	—	—	—	300	—	—
8	57,76	—	610	—	—	—	—	—	—
9	56,34	—	610	—	—	—	—	—	—
10	55,71	—	610	—	—	—	—	—	—
11	54,60	—	610	—	535°	—	—	50″	—
12	52,63	—	602	—	535	—	—	60	—
13	50,27	—	592	—	532	—	—	60	—
14	47,06	—	580	—	532	—	—	105	—
15	41,90	—	564	—	530	—	—	180	—
16	—	36,66	552	—	540	—	—	390	—
17	—	33,33	548	—	542	—	—	420	—
18	32.10	—	542	—	542	—	—	450	—
19	—	28,00	540	—	—	450°	—	—	45″
20	—	25,00	540	—	—	460	—	—	90
21	—	21,00	532	—	—	468	—	—	120
22	—	16,66	515	—	—	478	—	—	180
23	—	11,00	—	—	—	490	—	—	255
24	—	8,33	500	—	—	490	—	—	225
25	—	3,33	528	—	—	474	—	—	75
26	Sb_2S_3		545						

Notevoli difficoltà ha presentato lo studio del comportamento dei miscugli tra il 60 e il 50 °/₀ di Cu_2S. Se questi miscugli si lasciano raffreddare indisturbati, essi presentano forti sopraraffreddamenti, quali li aveva già notati Pélabon. Se però si agita la massa solidificantesi, e si ha cura di seminare cristallini di un miscuglio della stessa composizione, si può evitare ogni sopraraffreddamento, e i risultati delle esperienze si possono allora utilizzare senz'altro per la costruzione del diagramma di fusione.

Con i risultati della tabella è stato costruito il diagramma di stato riprodotto nella fig. 1.

Come si vede, dalle masse fuse si originano due composti: uno è metasolfoantimonito ramoso $Cu_2S \,.\, Sb_2S_3 = 2CuSbS_2$ con 32,11 % di Cu_2S, e l'altro è ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S \,.\, Sb_2S_3 = 2Cu_3SbS_3$ con 58,66 % di Cu_2S, l'uno corrispondente alla calcostibite e l'altro al costituente principale dello stilotipo.

La composizione del primo composto risulta senz'altro chiara dal diagramma. Difficile invece è stato lo stabilire la composizione dell'altro: questo è notevolmente dissociato nelle masse fuse; perciò la sua curva di fusione

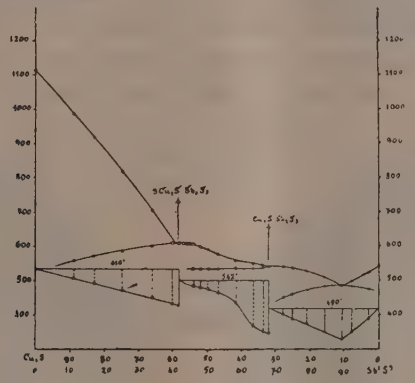


Fig. 1.

è pianeggiante, e un vero massimo di temperatura non si può stabilire in essa. Sospettando che ad esso potesse spettare una formola diversa da quella dell'ortosolfoantimonito, ad es. $2Sb_2S_3 \,.\, 5Cu_2S$ con 54,18 % di Cu_2S, abbiamo eseguito un'altra serie di esperienze con miscugli di composizione tra il 60 e il 50 % di Cu_2S: dei miscugli di questa nuova serie la curva di raffreddamento è stata determinata due volte notando le temperature di 10″ in 10″, e la composizione è stata stabilita analiticamente. Le nuove esperienze hanno però confermato che qui esiste un solo composto, e questo è l'ortosolfoantimonito, perchè nel miscuglio con 54.6 % di Cu_2S abbiamo trovato ancora arresto eutettico a 540°.

Pélabon afferma che un miscuglio di composizione $3Cu_2S \,.\, Sb_2S_3$ presenta due arresti, uno a 607° e un altro a 570°. Noi pure abbiamo trovato lo stesso; però agitando e seminando cristallini di miscuglio la curva di raffreddamento assume un aspetto del tutto diverso con un solo tratto orizzontale a 610° circa.

Gli arresti eutettici si manifestano a temperature tanto più basse quanto più i miscugli sono lontani dalle composizioni degli eutettici: evidentemente

questo è dovuto alla cattiva conducibilità termica delle masse fuse. Fenomeni simili ha osservati Jaeger (1) nel sistema $PbS - Sb_2S_3$.

I risultati dell'analisi termica sono stati confortati con lo studio micrografico.

Riportiamo qui una serie di microfotografie. Il materiale è di lavorazione molto difficile: per i miscugli nelle vicinanze immediate della composizione dell'ortosolfoantimonito ci è stato impossibile preparare superficie riproducibili.

Le figure 2 e 3 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 100 a 58 % di Cu_2S. L'attacco è stato fatto con soluzione di iodio in ioduro di potassio: il solfuro ramoso vi comparisce in nero. Le figure 4, 5 e 6 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 58 a 32 % di Cu_2S. L'attacco è stato fatto con soluzione diluita di cianuro di potassio: il metasolfoantimonito è il costituente chiaro. La fig. 7 riproduce la struttura dei miscugli fra il 32 e l'11 % di Cu_2S. L'attacco è stato fatto con potassa caustica diluita; il metasolfoantimonito è il costituente chiaro.

Chimica-fisica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso.* Nota II di L. Marino e A. Toninelli, presentata dal Socio R. Nasini.

Chimica-fisica — *Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura.* Nota di Mario Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

Chimica. — *Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti.* Nota IV di C. Sandonnini e G. Scarpa, presentata dal Socio G. Ciamician.

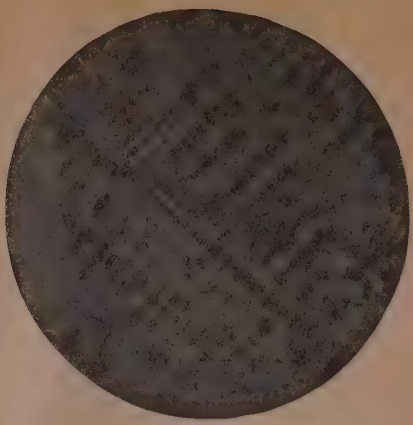
Chimica agricola. — *Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi.* Nota di G. Sani, presentata dal Socio G. Körner.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(1) Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam (1911) 510.

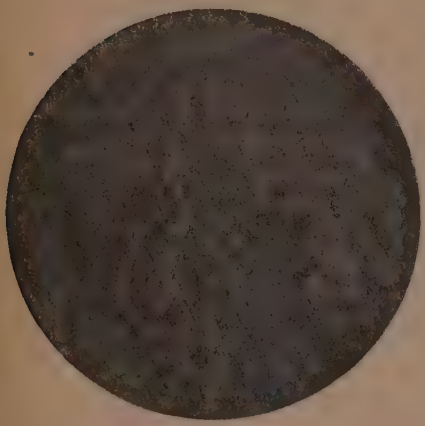
Cu_2S 89.06 % × 70

FIG. 2.



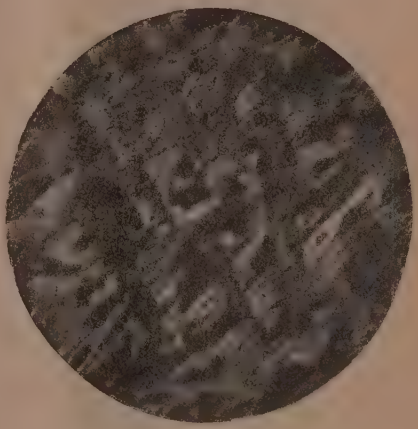
Cu_2S 66.42 % × 70

FIG. 3.



Cu_2S 50.7 % × 70

FIG. 4.

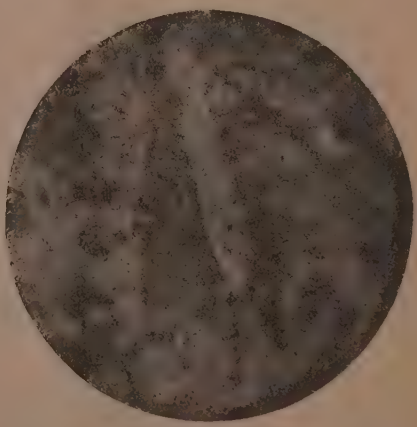


Cu_2S 49.90 % × 70

FIG. 5.

Cu_2S 32.10 % × 70

FIG. 6.



Cu_2S 16.66 % × 70

FIG. 7.

Petrografia. — *Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita.* Nota del dott. Alessandro Martelli, presentata dal Socio Carlo De Stefani.

I metasilicati che nella parte orientale dell'Elba si trovano in connessione con i giacimenti ferriferi, presentandosi come formazioni di contatto fra le masse del minerale coltivato e le rocce sedimentarie, presso la Torre di Rio e a Capo Calamita mostrano con maggiore evidenza che altrove la loro sostituzione al calcare. Compresi in ragguardevoli masse di pirosseno fibroso-raggiato con epidoto, ilvaite e raro granato, si hanno infatti numerosi banchi di calcari risparmiati dalle azioni metamorfiche da cui detti silicati sono evidentemente derivati, mantenendo la disposizione stratigrafica dei calcari circostanti e degli stessi strati che rappresentano chiaramente i residui della formazione calcarea che i silicati hanno sostituita in seguito a quei processi di estrazione magmatica e di azioni di agenti mineralizzatori, a cui gli autori moderni, e in particolare il Czyszkowski (1), il Lotti (2) e il De Launay (3), hanno riferito l'origine dei giacimenti ferriferi elbani e maremmani, e delle formazioni di contatto.

Questi metasilicati di Rio e di Calamita vennero riconosciuti come pirosseni dalla maggioranza degli autori, specialmente in base alle analogie di caratteri e di giacitura con quelli della prospicente maremma campigliese studiati e analizzati dal Vom Rath (4), ma può dirsi che all'infuori della sommaria descrizione fattane da A. D'Achiardi (5) non si ebbero mai sicuri controlli all'affermata corrispondenza dei metasilicati dell'Elba con quelli di Campiglia. Non sembra infatti che tutti i geologi mineralisti che li hanno citati prima del D'Achiardi si siano trovati concordi nel riferimento al pirosseno invece che all'anfibolo, e così alle giuste citazioni come pirosseno

(1) Czyszkowski S., *La région ferrifère de l'île d'Elbe*, Alais 1882.

(2) Lotti B., *Descriz. geol. dell'Isola d'Elba.* Mem. descritt. della carta geol. d'Italia, 1886. — *Descriz. geol. e miner. dei dintorni di Massa Marittima.* Ibid., 1893. — *Die Eisenrzlagerstätten und die Feldspatheruptivgestein der Insel Elba*, Zeitschr. für prakt. Geologie, 1895. — *Sui giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba*, Rass. miner. XI, n. 10, 1899. — *I depositi dei minerali metalliferi*, Torino, 1903. — *Geologia della Toscana*, Mem. descritt. della Carta geol. d'Italia, vol. XIII, 1910.

(3) De Launay L., *Contribution à l'étude des gîtes metallifères*, Ann. des min., XII, 1897. — *La Metallogénie de l'Italie et des regions avoisinantes. Not. sur la Tosc. min. et l'île d'Elbe*, Paris 1906.

(4) Rath vom G. *Die Berge von Campiglia*, Zeitschr. der geol. Gesell. Berlin 1868.

(5) D'Achiardi A., *Mineralogia della Toscana*, vol. II, Pisa 1873.

fatte nei lavori di Rüppel (1), Pilla (2), Burat (3), Des Cloizeaux (4), vom Rath (5) e Cocchi (6) si contrappongono quelle come anfibolo di Savi (7), Hoffmann (8), Krantz (9), Studer (10) e Meneghini (11); e nei primi verte una ulteriore divergenza sulla natura augitica piuttosto che diopsidica del pirosseno.

I lavori del Lotti e quello più recente e già citato del De Launay, per ricordare i più importanti, hanno messo bene in evidenza la posizione di questi pirosseni nei giacimenti ferriferi dell'Elba e quindi nulla potrebbesi dire di nuovo o di meglio a questo riguardo.

Per stabilire le corrispondenze nella composizione del pirosseno di Torre di Rio con quello di Campiglia, ho creduto opportuno di farne un'analisi chimica, e ciò anche per indagarne le possibili differenze col pirosseno fibroso-raggiato di Calamita, il quale con la sua tinta più chiara e con l'aspetto asbestoide presenta pure i segni di una più intensa alterazione se non pure di una diversa composizione, malgrado che tutte e due le masse pirosseniche di Rio e di Calamita vengano considerate come prodotti dipendenti da uno stesso metamorfismo, presentandosi come salbanda dei giacimenti ferriferi a contatto con i calcari.

I pirosseni di Torre di Rio vennero già dal Des Cloizeaux riferiti ad Edembergite per i lunghi cristalli bacillari troncati all'estremità libera parallelamente alla base, a seconda cioè di un piano di sfaldatura che in tale specie si associa spesso alla più facile sfaldatura secondo (110), e per i caratteri delle sezioni sottili confrontabili con quelli del Diopside. A conferma di questo riferimento il D'Achiardi aggiunse qualche altra osservazione cristallografica, notando la prevalenza delle facce (100) e (010) sulle prismatiche (110), di cui misurò l'angolo in 87° 5′ malgrado le difficoltà opposte dall'opacità delle facce e il velo di idrossido di ferro esteso pure sulle faccette terminali. Hintze (12) finalmente, riferendosi soprattutto alle indicazioni del vom Rath, cita, per Torre di Rio degli ammassi filonari di

(1) Rüppel E., Jahrb. für Min. Geol. und Paläont., II, pag. 38, 1825.

(2) Pilla L., *Breve cenno sulle ricchezze minerali della Toscana*, Pisa, 1845.

(3) Burat A., *Théorie des gîtes metallifères*, Paris 1845.

(4) Des Cloizeaux A., *Manuel de Minéralogie*, Paris 1862.

(5) Rath vom G., *Die Insel Elba*, Zeitsch. der deutsch. geolog. Gesellschaft, XXII, 1870.

(6) Cocchi I., *Descriz. geolog. dell'Elba*, Mem. Comit. geol. d'Italia, I, 1871.

(7) Savi P., *Costituz. geolog. dell'isola d'Elba*, Nuovo giorn. dei lett. XXVII, 1833.

(8) Hoffmann F., *Geogn. Beobact. gesammelt*, Arch. für Min. Geogn., vol. XIII, 1839.

(9) Krantz A., *Geogn. Beschr. der Insel Elba*, Karsten's Arch., vol. XV, 2, 1840.

(10) Studer B., *Sur la constit. géol. de l'île d'Elbe*, Bull. Soc. géol. de France, XII, 1841.

(11) Meneghini G., *Del ferro oligisto nei giacimenti ofiolitici*, Pisa 1860.

(12) Hintze C., *Handbuch der Mineralogie*. Bd. II. Silicate und Titanate, pag. 1069, Leipzig, 1897.

augite verde-raggiata simile a quella di Campiglia, e analoghe masse di augite, in aggregati parte raggiati parte sferoidici, a Capo Calamita, pure associata ad ilvaite.

Il menzionato pirosseno verde bruno di Rio, ha struttura raggiata, frattura scagliosa, lucentezza submetallica nelle facce di sfaldatura, una durezza intermedia fra l'apatite e l'ortose e un peso specifico di 3.36.

In sezione sottile al microscopio appare generalmente incolore o giallognolo chiaro con graduali plaghe tendenti al verde pallido; e dove questa tinta spicca maggiormente, ivi è pure avvertibile un debole pleocroismo, dal verdognolo al verde pallido giallastro, come quello del diopside. Talora, fra le fenditure del pirosseno verdognolo, risaltano piccole masserelle di epidoto e di prodotti limonitici e calcitici di decomposizione, e altre limitate ma ben distinte di pirosseno uralizzato. La trasformazione in uralite non avviene però soltanto lungo qualche fenditura, ma interessa pure piccole e irregolari plaghe fibrose del pirosseno, con graduali passaggi messi in evidenza da sfumature pleocroiche. Il pleocroismo di questa uralite è molto intenso e va dal verde bluastro al giallo verdastro pallido. La massa pirossenica in esame dà per c : c valori compresi 42°-50°, a misura che la proporzione del ferro aumenta, e in minuti frammenti isolati dalla roccia presenta un indice medio di rifrazione che arriva fino a rasentare 1.72, l'indice cioè del Joduro di bario e di mercurio, e che risulta così intermedio fra quello del diopside e dell'edembergite e poco diverso da quello dell'augite.

Il raro e rifrangente epidoto addensato in qualche esile fenditura, da incolore a verde pisello e con vivaci tinte verdi e rosse di polarizzazione, trovasi di preferenza presso le fibre uralitizzate, ma non comparisce come la calcite e la limonite a riempire anche le discontinuità fra i varî fasci radiali di fibre pirosseniche.

Dopo di avere scelto accuratamente degli aghetti di pirosseno, liberi da impurità di altri minerali e da prodotti di decomposizione, e di averli sottoposti ad analisi chimica ho avuto i seguenti risultati, che si approssimano assai, e talora fino quasi a corrispondersi, a quelli ottenuti dal vom Rath per l'analogo pirosseno verde scuro di Campiglia:

		Rapporti molecolari			
Perdita per arroventamento	0.56	—			
SiO^2	53.04	0.8840		SiO^2 1.2	16
Al^2O^3	0.33	0.0032			
Fe^2O^3	2.23	0.0139			
FeO	24.31	0.3376			7
MnO	7.59	0.1069			2
CaO	11.08	0.1979	0.6951 = R″O	1	4
MgO	2.11	0.0527			1
	101.25				

Si tratta dunque di un composto con quantità minime dei sesquiossidi che entrano nella molecola dell'augite, mentre — a parte il lieve eccesso di silice dovuto ad incipiente alterazione — dimostra evidente la formula tipica dei metasilicati $2\,R''Si^2O^6$ del gruppo del diopside, come fanno riconoscere le quantità proporzionali arrotondate dei singoli rapporti molecolari segnate nell'ultima colonna e che possono modificarsi in 14 : 7 : 2 : 4 : 1, tenendo conto che il tenore in silice è necessariamente elevato non solo per l'iniziata alterazione del minerale, ma anche per combinarsi con la piccola parte dell'allumina e dell'ossido ferrico ritrovata nella costituzione di questo pirosseno, che pure ha delle non trascurabili concomitanze fisiche con quelli della serie dell'augite.

E così ancor più manifesta risulterebbe l'appartenenza di questo pirosseno ad una prevalente miscela di tipica edembergite ferri-calcica con edembergite ferri-manganesifera e magnesifera, trascurando l'intervento secondario del mal definibile termine augitico, e cioè:

$$4\,[Fe\,Ca\,Si^2O^6] \quad e \quad 3\,[(Mn\,Mn\,Mg)\,Fe\,Si^2O^6]\,.$$

Quest'ultima formula vale anch'essa a mettere in evidenza la natura edembergitica-schefferitica del pirosseno verde scuro di Torre di Rio, che per il suo contenuto in manganese potrebbe senz'altro distinguersi come edembergite manganesifera, tenendo presente che lo stesso Groth [1] dà questa denominazione anche ai pirosseni calcico-ferrici mescolati isomorficamente con $Mn\,SiO^3$ e $Mg\,SiO^3$ in quantità minore.

In origine, la pirossenite di Capo Calamita poteva essere anch'essa un'edembergite con sole tracce di manganese, ma oggi mostra un'alterazione tanto pregredita che abbondanti ne conseguono i prodotti calcitici, limonitici e perfino serpentinosi; inoltrato soprattutto vi si presenta però il processo di uralitizzazione, tanto che i caratteri fisici di queste masse sericee e fibrose, che per l'aspetto esterno potrebbero scambiarsi per vere actinoliti o *strahlstein*, vengono notevolmente a differenziarsi dall'edembergite manganesifera di Rio, nella quale con la maggiore freschezza sta pure in rapporto una limitata ed appena incipiente uralitizzazione. Il peso specifico è 3.33 e le tinte variano dal giallo grigio verdastro al grigio verde più o meno intenso, a seconda dei sali metallici che, per decomposizione delle piriti e calcopiriti associate alle ganghe del minerale coltivato, inquinano con maggiore o minore abbondanza i fasci radiali del pirosseno in parola.

In sezione sottile, gran parte del pirosseno originariamente incoloro o

[1] Groth P., *Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystall. chemisch. Beziehungen*, 1898.

leggermente verdognolo presenta in larghe plaghe un forte pleocroismo simile a quello dell'orneblenda, con

a verde giallastro pallido
b verde
c verde bluastro

e con $c : c = 10°$ circa, senza però dimostrare molto evidente la sfaldatura anfibolica. Ove rimangono ancora inalterati i residui del pirosseno monoclino si nota il netto contrasto fra le direzioni di estinzione dei due minerali nelle sezioni parallele a (010) e la diversità fra le tinte di polarizzazione dell'uralite e del pirosseno, per lo più analoghe queste ultime a quelle giallo-bluastri e giallo-brunastre dei termini diopsidici e augitici meno ricchi di ferro. Naturalmente, anche l'indice medio di rifrazione del minerale uralitizzato consegue valori minori a quelli del pirosseno di Rio e precisamente, secondo confronti con liquido di Thoulet di determinata concentrazione a mezzo di Tatol-refrattometro, > 1.638 e < 1.650.

Esaminando più campioni si osserva il graduale passaggio a forme sempre più alterate, così che questa formazione di contatto di Capo Calamita deve considerarsi in gran parte come una paramorfosi di anfibolo sul pirosseno, risultante in origine di miscele diopsidiche prevalenti sulle augitiche, a giudicare almeno dai caratteri fisici.

A causa della grande alterazione, per la quale oltre ai minerali secondarî più sopra citati si ritrovano pure fra le discontinuità delle fibre anche plaghette calcedoniose e quarzitiche, non può aversi altro che in modo approssimativo una conferma chimica ai risultati dell'esame ottico.

Per avere un concetto più esatto sulla costituzione del pirosseno di Calamita ho analizzato il minerale polverizzato dopo trattamento con acido cloridrico molto diluito per eliminare i carbonati (calcite, magnesite, azzurrite, malachite, siderite) e gran parte della limonite, che in piccole macchiette inquina il minerale, ma nulla ho potuto fare per eliminare la silice, già constatata libera fra le fibre del pirosseno. L'elevato tenore in silice risultante dall'analisi è un'ulteriore prova dell'intensa alterazione subìta dal minerale in esame, mentre il pirosseno di Rio assai più fresco e cristallino a differenza di quello di Calamita ha dato luogo, con acido cloridrico molto diluito, a scarsissime soluzioni di sali di calcio, ferro, magnesio e rame, così che dalle percentuali ottenute è stato possibile di ricavare delle formule di costituzione abbastanza vicine a quelle di una tipica edembergite manganesifera; e ciò in corrispondenza con i risultati ottenuti dal vom Rath per l'analogo minerale di Campiglia, che non sembra fosse stato liberato dalle impurità prima del trattamento analitico.

Per i campioni di Calamita, la perdita per arroventamento della polvere non trattata con acido cloridrico diluito varia fra 2.6 e 3.2 %, mentre, come

apparisce dai dati delle analisi, è di quasi quattro quinti minore nella polvere bene essiccata dopo il trattamento accennato.

Il campione più chiaro, bianco grigio, di Capo Calamita da me analizzato, ha offerto i seguenti dati:

Perdita per arroventamento . . .	0.58
SiO^2	61.27
Al^2O^3.	2.70
Fe^2O^3.	4.80
FeO	15.69
CaO	11.01
MgO	4.93
	100.98

Un altro campione della stessa località, ma raccolto in una zona dove il materiale sembra conseguire una tinta grigio-verdastra anche indipendente dai sali di rame che ne inquinano la massa in modo palese, venne analizzato dallo studente sig. G. Barafani sotto la mia sorveglianza, e i risultati ottenuti sono i seguenti:

Perdita per arroventamento . . .	0.64
SiO^2	61.68
Al^2O^3.	3.99
Fe^2O^3.	6.38
FeO	16.33
MnO	tracce
CaO	10.04
MgO	2.64
	101.70

Da questi dati si rileva che i campioni di Calamita, per quanto alterati fino a dimostrare un'eccessiva abbondanza di silice libera le cui basi si sarebbero in parte eliminate come carbonati nel trattamento con acido diluito, accusano un'originaria composizione molto vicina a quella del pirosseno di Rio, ma con sostituzione di allumina, ferro e magnesio al manganese.

Pur non potendosi ricavare le necessarie formule per stabilire con sufficiente approssimazione le diverse molecole di tipici pirosseni entranti in miscela, rimane tuttavia accertato, anche in linea subordinata, l'intervento di termini augitici poco ferriferi in questi pirosseni uralitizzati di Capo Calamita, dovuti peraltro a prevalenti termini del gruppo del diopside di tipo edembergitico e non schefferitico, perchè anche in origine sarebbero stati privi, o quasi, di manganese.

Entomologia agraria. — *Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla Forda formicaria Heyden* (1). Nota di Dina Lombardi, presentata dal Socio B. Grassi.

Nell'anno 1910 fu avvertita in località Cervara, a circa sette chilometri da Roma, un'infezione prodotta da un afide, la quale portava qualche danno alle coltivazioni del grano e dell'avena. L'anno seguente io ho poi, per consiglio del prof. Grassi, intrapreso alcune ricerche in proposito nel Laboratorio di Anatomia Comparata. Io avevo attribuito quest'afide alla specie *Forda formicaria* Heyd.; ho in seguito potuto confermare questa diagnosi confrontando l'afide suddetto con un esemplare di *Forda formicaria* gentilmente inviatomi da Horwath. E trattandosi di specie pochissimo nota, giacchè di essa si conoscevano solo la attera virginipara (descritta da Kaltenbach, Koch, Buckton) e la ninfa (nominata, ma non descritta dal Del Guercio) su graminacee spontanee e coltivate, credo non inutile esporre brevemente i resultati del mio studio.

La *Forda formicaria* diviene adulta sotto quattro forme definitive: attera virginipara, alata, sessupara, ninfale virginipara, sessuale (maschio e femmina). Per divenire adulta sotto una qualsiasi di queste forme, essa compie, come gli altri afidi, quattro mute, e passa perciò attraverso a quattro stadî larvali.

Caratteri distintivi della attera virginipara adulta sono i seguenti: corpo ovato-globoso oppure piriforme, verde smeraldo nelle generazioni invernali, anche giallastro nelle primaverili; zampe, antenne, ultimi due tergiti e sterniti di color nocciuola chiaro, fronte e processo terminale delle antenne brunastri. Dimensioni massime: lunghezza circa 3 mm., larghezza mm. 2,14. Tutto il corpo è rivestito di peli; questi sono a punta dal lato ventrale, tranne che per l'ultimo sternite dove sono misti a punta e a clava; dal lato dorsale sono a punta sul torace e sui primi 4-5 tergiti, a clava sui restanti, tranne che sull'ultimo dove sono a punta. Nelle antenne il primo e il secondo articolo sono eguali in lunghezza, il terzo è circa tre volte il secondo, il quarto è un poco più lungo del secondo ed è sempre o uguale o più corto del quinto. Vi è un rinario primario subcircolare sul quarto articolo, uno primario molto grande ed allungato sul quinto dove sono anche 3-4 rinarî accessorî. Il femore porta alcuni sensilli placoidei: il pretarso presenta due

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma. Per esso ringrazio la signorina dott. Anna Foà, aiuto all'Istituto predetto, la quale mi ha indirizzato nelle mie ricerche.

peli tipici che sono a punta e più corti delle unghie. La piastra genitale ha il suo diametro trasverso maggiore dell'antero-posteriore ed è uniformemente coperta di peli. La vagina non presenta gonapofisi; il suo margine posteriore presenta due ciuffi di peli caratteristici. Il penultimo sternite fa ernia alla sua parte mediana dove forma una specie di borsa, la quale nasconde ordinariamente la vagina aperta fra il penultimo e l'ultimo sternite.

Per gli stadî larvali della serie attera che ho determinato seguendone lo sviluppo in capsula di Petri, i caratteri sono i seguenti:

Neonata. Ovata: lunghezza massima sopra al millimetro, larghezza circa mezzo millimetro. Tutti i peli del dorso sono, in generale, a clava, tranne che sulla piastra anale. Il rinario del quarto articolo è ovale: mancano i sensilli placoidei del femore; il pretarso ha due peli foggiati a paletta all'apice, più lunghi delle unghie; la piastra genitale ha il diametro trasverso maggiore dell'antero-posteriore ed i peli sono inseriti su di essa a semiluna.

2° stadio. Appaiono diversi caratteri che si conservano poi sino alla forma definitiva. Sono i seguenti: peli del dorso sul torace e sui primi tergiti a punta; rinario del quarto articolo antennale subcircolare; uno o due sensilli sul femore; peli del pretarso corti e a punta; piastra genitale così larga che lunga ed uniformemente coperta di peli. Cominciano a vedersi nell'addome gli embrioni in via di sviluppo.

3° stadio. Come il precedente, eccetto che per le maggiori proporzioni e il più avanzato sviluppo degli embrioni.

4° stadio o premadre. Si distingue dal precedente per l'apparizione dei due ciuffi di peli caratteristici in corrispondenza alla regione dove poi si aprirà la vagina. Si differenzia poi dallo stadio successivo per la mancanza di apertura genitale e perchè il penultimo sternite non è sviluppato a borsa.

Alata. Lunghezza massima mm. 3,5; larghezza mm. 1,67. Capo, torace e zampe neri; addome verde o bruno, con striscie nere su ogni tergite e macchie nere in corrispondenza agli stigmi. Peli su tutto il corpo, simili per forma e disposizione a quelli della madre attera ma più corti. Nelle antenne il terzo articolo è fino a quattro volte il secondo; il quarto articolo è sempre o uguale o più lungo del quinto. Il terzo articolo ha 24-34 rinarî secondarî (così denominati da Tullgren) ellittici, fra cui sono sparsi alcuni pure secondarî, ma piccolissimi e rotondi; alla parte prossimale dell'articolo sono anche 2-5 rinarî accessorî. Il quarto articolo ha 2-4 rinarî secondarî ellittici in serie longitudinale e uno grandissimo all'estremo distale, variabile per forma; il quinto ha rinarî primarî ed accessorî come nell'attera. Nelle ali anteriori la nervatura cubitale e la seconda media si dipartono da uno stesso punto della radiale.

La neonata della serie alata non differisce da quella della serie attera; il secondo stadio si distingue per la presenza di macchie di pigmento rosso

visibile presso i tre ommatidî larvali. La *preninfa* ha occhi composti di un considerevole numero di faccette, e due pieghe laterali del tegumento, dove in seguito si formeranno gli astucci delle ali. La *ninfa* ha torace bruno, addome verde o bruno; si distingue specialmente per le teche alari, per due occhi composti e tre ocelli oltre gli ommatidî larvali; infine per i peli più corti, le zampe e le antenne più tozze che nella serie attera.

La *ninfale* è in tutto simile alla attera virginipara, da cui si distingue per la presenza di parecchi altri piccoli ommatidî accanto ai tre che costituiscono gli occhi larvali.

I *sessuali* sono le forme più piccole. Caratteri distintivi sono i seguenti:

Femmina. Lunghezza massima 1 mm. circa per mezzo millimetro di larghezza. Color giallo o verde. Rostro mancante come in tutti i sessuali delle Penfigine. Pochi e cortissimi peli visibili solo con i più forti ingrandimenti. Le antenne hanno cinque articoli, di cui il primo e il secondo hanno uguale lunghezza, il 3° e il 4° sono i più corti e subeguali fra loro, il quinto è il più lungo di tutti. Sul quarto articolo vi è un rinario permanente un po' allungato, uno permanente pure allungato e 3-5 accessorî sul quinto. Gli occhi sono a tre faccette, rossi. Arti tozzi col femore lungo quanto la tibia.

Maschio. Lunghezza massima μ. 700. Verde intenso con arti e antenne biancastre. Peli come nella femmina. Antenne di cinque articoli; il primo, il secondo e il quarto sono subeguali, il terzo è il più corto, il quinto è il più lungo di tutti. Occhi e zampe come nella femmina. Il pene, a maturità, sporge all'estremo posteriore del corpo.

L'infezione fu da me avvertita sulla avena coltivata e sul frumento già alla fine d'ottobre, quando le piante erano ancora affatto tenere e non avevano che la sola radice primaria. Contemporaneamente trovai anche delle colonie stabilite su piante del genere *Poa*; a quest'epoca erano già presenti madri attere e larve di tutti gli stadî. Il parassita è sempre attaccato in corrispondenza al colletto, mentre non l'ho mai veduto sulle parti aeree della pianta; è frequentemente associato con altri afidi come la *Tetraneura ulmi*, il *Pemphigus lactucarius*, la *Pentaphis* (*Tychea*) *trivialis*.

Alla generazione di ottobre seguirono altre tre generazioni attere nei mesi di novembre, dicembre, gennaio e febbraio. Durante tutto l'inverno non ebbi a notare alcun fenomeno d'ibernamento, perchè anche nelle epoche più fredde l'afide seguitava a prosperare e a riprodursi. La *Forda formicaria*, come ho detto, compie quattro mute per divenire adulta; fra la nascita e la prima muta intercorre un periodo di quindici giorni circa; le susseguenti mute si compiono ad intervalli abbastanza regolari di sette giorni ciascuno. Durante la stagione fredda, però, i periodi suddetti possono allungarsi un poco. Subito dopo la quarta muta la madre incomincia a partorire i figli; questi vengono alla luce in numero di 2 o 3 per volta ad intervalli di tre o quattro

giorni. Il numero massimo di figli che ho visti deporre da una sola madre è stato di quindici durante una ventina di giorni.

Alla fine di febbraio comparvero le prime preninfe: nella serie alata le mute si succedono ad intervalli maggiori che nella serie attera; in generale occorre una diecina di giorni per passare dallo stadio di preninfa a quello di ninfa, e dodici per passare da ninfa ad alata. Le prime alate comparvero il 25 marzo; esse si trovano sempre o al colletto della pianta, oppure a piccola distanza nei cunicoli scavati dalle formiche fra le radici; non mai però le ho vedute attaccate alla pianta. Anche in capsula le ninfe quando sono prossime a mutare si staccano e vanno per lo più a deporre la loro spoglia a qualche distanza; le alate non succhiano mai, e pur senza nutrirsi, possono vivere fino ad undici o dodici giorni. Le alate generano soli sessuali; le alate virginipare non ho vedute in questa specie. A differenza della attera virginipara, l'alata partorisce i figli tutti in un giorno, dopo di che muore. Le prime alate che comparvero diedero in grandissima prevalenza femmine e vidi anche alate esclusivamente feminipare. In seguito invece predominavano i maschi; il numero massimo di figli deposti da una stessa alata fu di quattordici, e cioè sette maschi e sette femmine. Contemporaneamente all'alata comparvero le madri ninfali, le quali deposero sempre ed esclusivamente neonate di virginipara. Gli intervalli fra le mute nelle serie ninfali sono pressochè uguali come nella serie alata e perciò più lunghi che nella serie attera. L'alata partorisce i figli sulle piante stesse; ciò deduco non solo dal fatto di aver trovato ripetutamente sull'avena alate in atto di deporre i figli, ma anche per aver trovato a più riprese dei sessuali fra le guaine delle foglie, i quali mostravano di essere nati da poco, perchè vicino si trovava la madre morta e con l'addome vuoto. In un caso trovai una pianta infetta fra le cui radici aveva stabilito il suo nido una colonia di formiche del gen. *Cremastogaster* (specie?). Divelta la pianta vidi che le formiche si affrettavano a mettere in salvo numerosi sessuali maschi e femmine. Questo caso mi fa pensare che talora i sessuali possano trovar ricovero nei formicai, quando però questi si trovano in immediata vicinanza delle piante infette. Ciò mi porta a dire qualche cosa intorno ai rapporti di questo afide con le formiche. Quando la *Forda formicaria* compare in autunno sulle graminacee si trovano già con essa fra le radici numerosi individui appartenenti a specie dei gen. *Tetramorium*, *Cremastogaster* e *Myrmica*. Durante l'inverno non si vedono formiche; ma verso la fine di febbraio, al comparire delle prime preninfe, le formiche si mostrano di nuovo. Esse scavano brevi gallerie fra le radici della pianta infetta, per mezzo delle quali gallerie esse possono visitare in ogni sua parte la colonia, allo scopo di suggere il miellato. In questi cunicoli le ninfe vanno a fare la loro muta, così che le alate, da poco formate, si trovano a qualche distanza dal colletto. Queste gallerie servono anche agli afidi per spostarsi e approfondarsi fra le radici durante le epoche di maggiore

siccità. Le formiche contribuiscono anche alla diffusione dell'infezione, perchè, quando una pianta è sradicata, esse raccolgono questi afidi e li trasportano in piante indenni. Invece non trasportano mai gli afidi atteri e alati nei formicai; possono però stabilire il loro nido fra le radici di una pianta già precedentemente infetta. Quest'afide è infestato grandemente da un micelio, che per ora non ho potuto identificare con precisione, e che lo uccide in gran copia. Nell'estate non ho trovato la *Forda formicaria* neppure sulle graminacee spontanee; e l'infezione sembra interrompersi nel giugno per riprendere nell'autunno susseguente, probabilmente con lo schiudersi dell'uovo durevole.

La presente specie non figurava più nel prospetto sistematico degli Afidi di Mordwilko (1909) perchè questo entomologo russo aveva creduto di identificare la *Forda formicaria* con la *Pentaphis* (*Tychea*) *trivialis*, Pass. (1). Ho avuto agio di trovare a qualche distanza dal focolaio suddetto alcune colonie assai fiorenti di *P. trivialis* e quantunque questa specie e la *Forda formicaria* presentino un notevole parallelismo di forme non si devono identificare. Ecco in riassunto le principali differenze che risultano ad un esame delle due specie:

1° la *P. trivialis* è giallo-arancio con pochissimi peli e molto corti, così da essere visibili solo con i più forti ingrandimenti; la *F. formicaria* ha peli fitti e abbastanza lunghi;

2° la madre della *P. trivialis* è di forma emisferica e l'addome è così rigonfiato che gli ultimi tergiti vengono spinti alla parte ventrale, insieme con la piastra genitale; la *F. formicaria* è ovale, la piastra genitale apparisce terminale;

3° in tutti gli stadî della *P. trivialis* a partire dal secondo il rinario permanente del quinto articolo è così piccolo quanto quello del quarto ed è subcircolare; nella *F. formicaria* il rinario del quinto è molto più grande dell'altro ed è allungato;

4° nella *P. trivialis* la piastra anale eguaglia o supera in lunghezza la piastra genitale; nella *F. formicaria* la piastra anale è sempre considerevolmente più piccola che la genitale;

5° le madri della *P. trivialis* sono molto più feconde di quelle della *F. formicaria*; in una ventina di giorni il numero dei figli nati dalla prima fu di cinquanta, di quindici per la seconda;

(1) Il gen. *Pentaphis* fu istituito dall'Horwath con le specie *P. marginata* e *P. trivialis* tolte rispettivamente dai generi *Forda* (istituito da Heyden nel 1837) e *Tychea* (da Koch nel 1854). Più tardi Del Guercio (1900) ha attribuito al gen. *Pentaphis* anche la specie *Forda formicaria* unica superstite del gen. *Forda*; ed infatti anche a me sembra, in base pure alla conoscenza dell'alata, che non vi siano caratteri sufficienti a tener distinti i due generi *Forda* e *Pentaphis*. In tal caso però il nome generico *Pentaphis* dovrebbe essere sostituito dall'altro *Eorda* come più antico.

6° nella *F. formicaria* vi sono soltanto alate sessupare; nella *P. trivialis* vi sono così alate virginipare che alate sessupare. Le prime depongono figli atteri che si distinguono dalle neonate ordinarie per le antenne di quattro articoli e l'addome di soli otto tergiti, mentre nelle neonate da madre attera, le antenne hanno cinque articoli e l'addome è di nove tergiti. Sono forme piccole quanto i sessuali, ma da questi si distinguono facilmente per la presenza di un corto rostro. A questo proposito devo aggiungere che Del Guercio ha veduto nella *P. trivialis* neonate con antenne di quattro articoli; ma egli le descrive come neonate ordinarie e sembra non abbia avvertito la loro provenienza da alate virginipare.

Per le esposte differenze la *Forda formicaria* ha diritto a realmente sussistere come specie indipendente dalla *P. trivialis*.

PERSONALE ACCADEMICO

Nella sua adunanza generale del 1° giugno 1912, l'Accademia procedette alla elezione del Presidente e del Vicepresidente. Lo spoglio dei voti dette il risultato seguente:

Per l'elezione del Presidente: Votanti 68. — Blaserna ebbe voti 55; Luzzatti 3. — Schede bianche 10. — Eletto Pietro Blaserna (seconda conferma).

Per l'elezione del Vicepresidente: Votanti 66. — D'Ovidio F. ebbe voti 59. — Guidi 5. — Schede bianche 2. — Eletto Francesco D'Ovidio (seconda conferma).

L'Accademia approvò inoltre la Relazione della Commissione sindacatrice del bilancio accademico 1911, letta dal Socio Stringher, relatore, a nome anche dei Socî Dini e Volterra.

E. M.